Photometrische Messungen an der gefärbten Bunsenflamme.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Curt Böttcher

aus **Angelroda** (Schwarzb.-Rudolst.).

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipzig, den 17. Dezember 1909.

Der Procancellar.

Rohn.

Meinen lieben Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Danke bin ich auch

Herrn Privatdozent Dr. P. Waentig

verpflichtet, der mich bei der Ausführung dieser Arbeit durch seine Ratschläge in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546813_0069

Inhalt.

Seite

I. Teil: Photometrische Messungen gefärbter Flammen.

1. Einleitung 9
2. Versuchsanordnung und Beschreibung des neuen Zerstäubungsapparates 11
3. Verhalten einiger andrer Brennernetze 20
4. Vorversuche zur Prüfung der Brauchbarkeit der Apparate für photometrische Messungen 22
5. Lichtintensitätsreihe der Natriumsalze 30
6. Lichtintensitätsreihe der Rubidiumsalze 31
7. Lichtintensitätsreihe der Lithiumsalze 32
8. Lichtintensitätsreihe der Cäsiumsalze 33
9. Lichtintensitätsreihe der Calciumsalze 34
10. Lichtintensitätsreihe der Strontiumsalze 36
11. Lichtintensitätsreihe der Baryumsalze 37

II. Teil: Quantitative Versuche über die Menge des in die Flamme gelangenden Salzstaubes.

1. Versuchsanordnung und Beschreibung der benutzten Apparate 41
2. Bestimmung verschiedener dem Brenner zugeführten Salzmengen 42
3. Bestimmung der zugeführten Natriummenge unter Zusatz mehrerer die Oberflächenspannung beeinflussender Stoffe . 43
4. In verschiedenen Zeiten erhaltene Natriumsalzmengen . . . 47
5. Bestimmung der zugeführten Natriummenge in verschieden konzentrierten Lösungen 48
6. Bestimmung der Natriummenge unter Zusatz anderer Salze . 50

III. Teil: Einwirkung der Zusätze verschiedener Stoffe auf die Intensität gefärbter Flammen.

1. Zusatz von Stoffen, die die Oberflächenspannung beeinträchtigen 54
2. Wirkung verschiedener Anionen von Magnesiumsalzen auf die Intensität der Natriumflamme 56
3. Einfluß des Säurerestes eines Ammoniumsalzes auf die Intensität der Natriumflamme 57

Seite

4. Wirkung eines sauerstofffreien Salzes auf die Leuchtintensität einer sauerstoffhaltigen, bezw. sauerstofffreien Natriumlösung 57
5. Intensität der Natriumchloridflamme bei Zusatz molekularer Mengen anderer Chloride 58
6. Intensität der Natriumchloridflamme bei Zusatz äquivalenter Mengen anderer Chloride 59
7. Intensität der Natriumchloridflamme bei Zusatz anderer Chloride in verschiedenen Konzentrationen 60
8. Einfluß des Säurerestes verschiedener Salze auf die Intensität der Calciumchloridflamme 64
9. Intensität der Calciumchloridflamme bei Zusatz anderer Chloride in verschiedenen Konzentrationen 66

IV. Teil: Leitfähigkeit gefärbter Flammen.

1. Versuchsanordnung und Beschreibung der benutzten Apparate 70
2. Einwirkung von Salzen in verschiedenen Konzentrationen auf die Leitfähigkeit einer mit $\frac{n}{1}$-Natriumchloridlösung gespeisten Flamme 73
3. Einwirkung von Salzen in verschiedenen Konzentrationen auf die Leitfähigkeit einer mit $\frac{n}{1}$-Kaliumchloridlösung gespeisten Flamme 75
4. Einfluß des Säurerestes auf die Leitfähigkeit der gefärbten Flamme 78
5. Einwirkung von Salzen in verschiedenen Konzentrationen auf die Leitfähigkeit der Flamme 79
6. Einfluß der elektromotorischen Kraft bei verdünnten Lösungen 82
7. Einfluß der Konzentration der verwandten Lösungen auf die Leitfähigkeit einer Flamme 83

Zusammenfassung 89

I. Teil.

Photometrische Messungen gefärbter Flammen.

Einleitung.

Bunsen hat zuerst festgestellt, daß die nichtleuchtende Flamme durch einen ihr in Dampfform zugeführten Körper charakteristisch gefärbt wird. Diese Tatsache sollte von großer Bedeutung für die spektroskopische Analyse werden, die insofern vor der chemischen viel voraus hat, als sie gestattet, noch Spuren von Substanzen nachzuweisen, wenn letztere versagt.

Einige Methoden, die für die betreffenden Elemente charakteristischen Farbentöne zu erhalten, seien im nachstehenden angegeben.

1. Zwischen Stäben des zu untersuchenden Materials oder zwischen Kohlestäbchen — in diesem Falle wird die Substanz in kleinen Mengen zugefügt — läßt man den elektrischen Flammenbogen auftreten.

2. Man benutzt hochgespannte Elektrizität und bewirkt zwischen den Elektroden des betreffenden Materials ein Überspringen von Funken.

3. Die Substanz wird direkt in die Flamme eingeführt.

Die letzte Methode ist nach vielen Richtungen hin ausgearbeitet und verbessert worden. Bunsen war es zuerst, der die zu analysierende Salzlösung direkt dem Brenngase, nämlich zu Wasserstoff während seiner Entwicklung hinzubrachte und auf diese Weise eine im Gegensatz zu den früheren Methoden gleichmäßig gefärbte Flamme erhielt.

Gouy stellte Beziehungen zwischen verbrauchter Substanzmenge und der Konzentration der benutzten Lösung fest.

Nachdem Beckmann im Jahre 1899 neue Apparate zum gleichmäßigen Färben von Flammen konstruiert hatte, verwandte er in Gemeinschaft mit O. Kaempfe[1]) dieselben, um zu ermitteln, inwieweit sie sich zur quantitativen Bestimmung eignen würden. Zu dem Zwecke verfuhr er folgendermaßen:

Eine Spektrallampe wurde auf einer 2000 mm langen optischen Bank angebracht. Auf letzterer befand sich ein verschiebbares Photometer von Lummer-Brodhun und als Vergleichsflamme eine Auerlampe mit einem vorgeschalteten Natriumfilter. Das zu den Versuchen benutzte Druckgas — Luft, Sauerstoff, Stickstoff — wurde eisernen Bomben entnommen.

Die Versuche ergaben folgende Beobachtungen:

1. Die Intensitäten zweier Flammen, die mit verschieden konzentrierten Lösungen gefärbt werden, verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus den Konzentrationen.

2. Bei Verwendung verschiedener Natriumsalze ließ sich in bezug auf die Größe der Leuchtintensität folgende Reihe aufstellen:

NaJ
$NaCl$
$NaCH_3COO$
Na_2CO_3
Na_2SO_4
$NaNO_3$
$NaClO_3$
$NaBr$
$Na_2(COO)_2$

Zum Nachweis der wirklich in die Flamme gelangten Substanzmenge benutzten Beckmann und Kaempfe eine nachstehend kurz wiedergegebene Versuchsanordnung:

---

[1]) Inaug.-Diss. Leipzig 1901; vgl. E. Beckmann, Ztschr. f. physik. Chem. **34** (1900).

In den Gasweg wurde ein zylindrisches Gefäß aus Weißblech eingefügt. In diesem befand sich eine geeignete Vorrichtung zur Aufnahme von reiner Watte. Letztere hielt, einen geringen Feuchtigkeitsgehalt vorausgesetzt, die Salzpartikelchen zurück (im trocknen Zustande läßt sie dieselben passieren). Zum Hindurchführen der nötigen Luftmenge wurde eine geeignete Saugvorrichtung angebracht.

Zur Verwendung gelangten fünffach bis halbnormale Lösungen.

Eine große Schwierigkeit verursachte bei diesen Versuchen die Entfernung des Salzes aus der Watte, da diese die Salzpartikelchen fest zurückhielt. Etwa 20—30 l heißes Wasser waren erforderlich, um eine ausreichende Reinigung der Watte zu erzielen. Die Methode ist wegen der damit verknüpften Ungenauigkeit zur einwandfreien Bestimmung nicht geeignet. Der Gehalt an Chlornatrium wurde mittels der Mohrschen Titrationsmethode bestimmt. Der Soxhletsche Extraktionsapparat erwies sich als unzureichend.

Beckmann und Kaempfe fanden, daß die in die Flamme gelangte Salzmenge der Konzentration der verwandten Salzlösung annähernd proportional ist.

Da die erwähnten Methoden eine gewisse Ungenauigkeit, namentlich eine nicht genügend große Gleichmäßigkeit der Zerstäubung von Lösungen aufweisen, benutzte ich auf Veranlassung von Professor Beckmann einen neuen Zerstäubungsapparat. Eine eingehende Beschreibung desselben und der eigentlichen Versuchsanordnung sei unter Hinweis auf beiliegende Abbildungen in folgendem gegeben.

Versuchsanordnung und Beschreibung des neuen Zerstäubungsapparates.

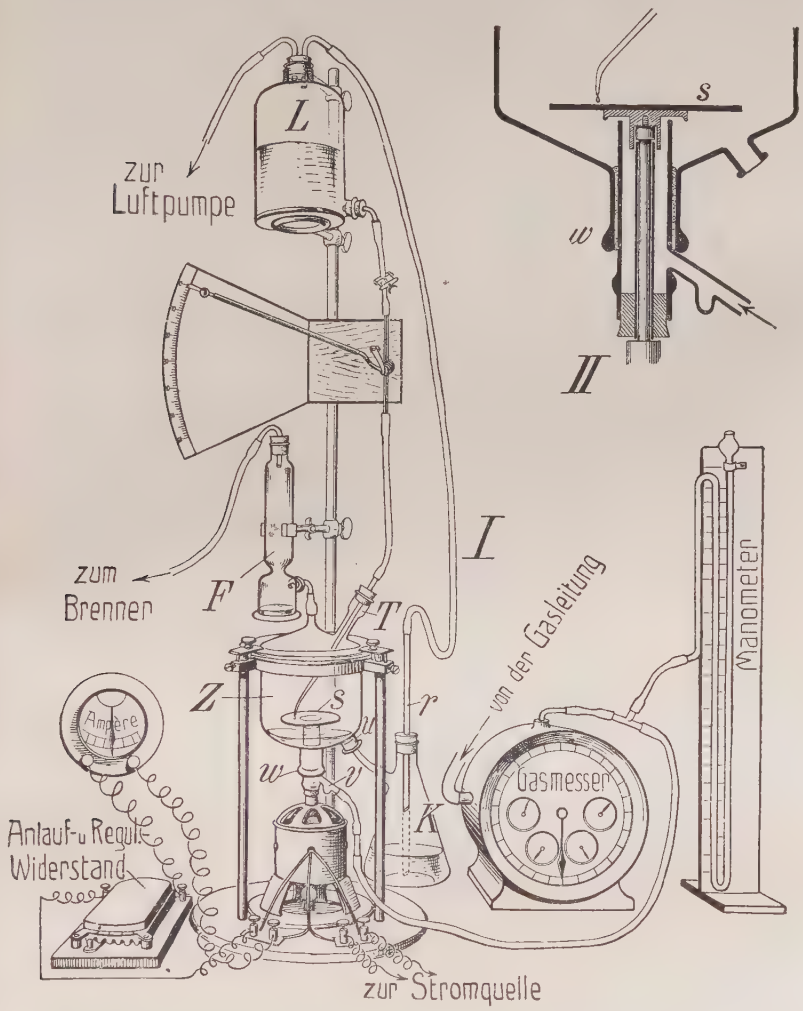
Es ist vorauszuschicken, daß als Flammenmaterial Leuchtgas zur Verwendung gelangte, und daß die gefärbte Flamme selbst mit dem Königschen Spektralphotometer beobachtet wurde.

Der Gasstrom, welcher mittelst eines Gasmessers leicht konstant gehalten werden konnte, trat von unten her in ein ausgebauchtes, luftdicht verschließbares Glasgefäß (*Z*), in welchem eine rotierende Glasscheibe (*S*) mit rauher Oberfläche einem Elektromotor aufmontiert war. Durch ein Ampèremeter wurde die Stromstärke, durch einen Anlauf und Regulierwiderstand die Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe bestimmt. Diese Scheibe war einer Metallplatte aufgekittet (vergl. Fig. 1, Teilzeichnung II), die mittels Schraubenganges mit dem rotierenden Anker in Verbindung stand. Die Achse selbst war zum Schutze von einem Hartgummimantel und dieser wieder von einem Glasrohr umgeben, worin sie ohne Berührung und Reibung lief. Durch die Metallscheibe wurde gleichzeitig ein Herabtropfen der Lösung von der Glasscheibe in die darunter befindliche Gaszuleitung verhindert.

Dem Glasbehälter war ein Deckel aufgeschliffen, durch den ein am unteren Ende verengtes und etwas gebogenes Glasrohr (*T*) führte. Aus diesem Zuleitungsrohr tropfte die Flüssigkeit auf die rotierende Scheibe. Über die genaue Einstellung der Tropfen soll an anderer Stelle berichtet werden. Bevor nun das mit der zerstäubten Flüssigkeit in innige Mischung gebrachte Gas in die Flamme trat, hatte es noch zur Entfernung größerer Tropfen — ungleiche Mengen in gleichen Volumina — eine weitlumige Flasche (*F*) zu passieren. Damit in die Flamme immer nur eine bestimmte Gasmenge gelangen konnte, brachte ich an der Austrittsstelle des Leuchtgases eine Düse an, durch welche pro Minute bei dem herrschenden Gasdruck annähernd sechs Liter Gas passieren konnten.

Ungefähr 2 cm über derselben befand sich ein ca. 5 cm weites Messingrohr, das oben mit einem Eisendrahtnetz bedeckt war. Diese Einrichtung der Flamme machte das Auftreten des lästigen und störenden inneren Flammenkegels unmöglich und bewirkte überall ein gleichmäßiges und ruhiges Brennen. Sämtliche einzelnen Teile wurden fest an einem Stativ befestigt, damit die Versuchsbedingungen

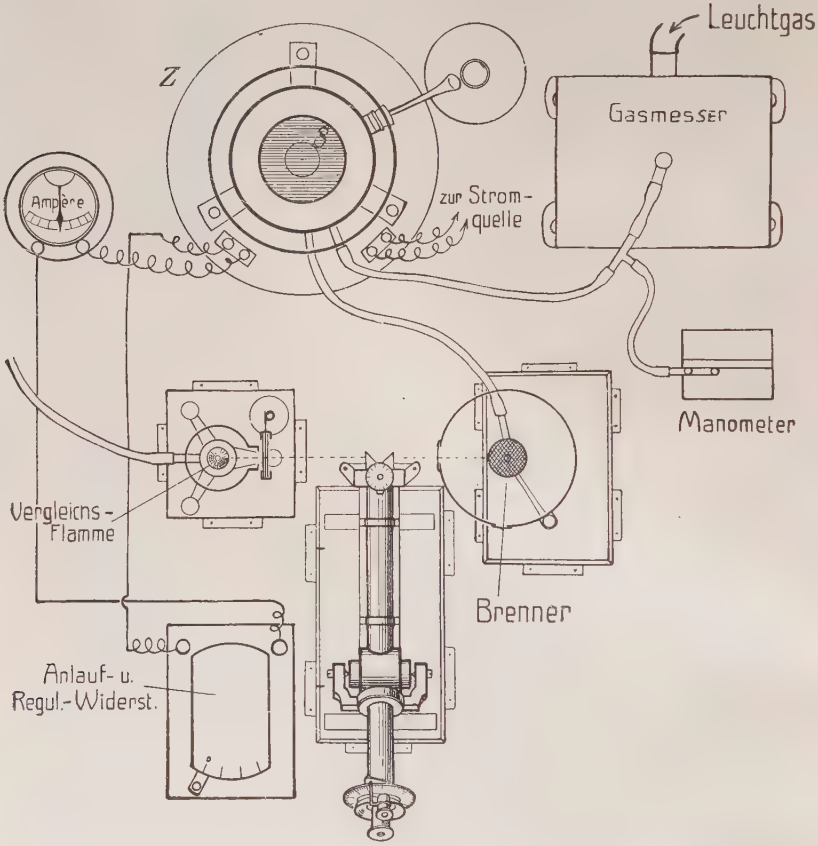
keine Anderung erfahren konnten. Es war vor allen Dingen wichtig, daß das Messingrohr seine Höhe beibehielt. Bei



Figur 1.

einer Veränderung derselben würde zu viel, bezw. zu wenig Luft angesogen und es würde entweder ein Durchschlagen der Flamme erfolgen, oder aber dieselbe durch das Auf-

treten des inneren Flammenkegels unregelmäßig brennen. Nur eine ganz bestimmte Luftmenge durfte mitgerissen werden. Um ein möglichst ruhiges Brennen der Flamme zu erzielen, wurde sie noch mit einem aus Blech gefertigten



Figur 2.

Schutzmantel umgeben, aus dem, zur Beobachtung der Leuchtstärke, eine ca. 2×2 cm große Fläche (auf einem Schieber befindlich) herausgeschnitten war. Außerdem war ein längerer verschließbarer Spalt zum besseren Überblicken der ganzen Flamme angebracht. Als Vergleichsflamme

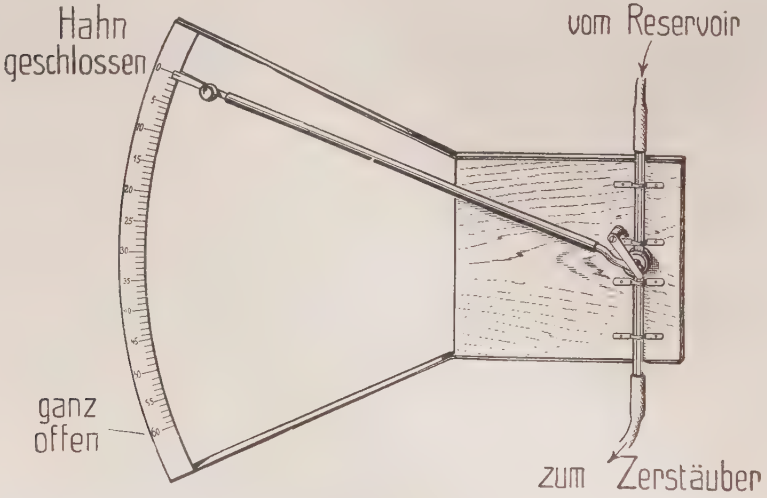
wurde eine Auerlampe (Fig. 2, Vergleichsflamme) benutzt. Da jedoch die Lichtstärke derselben sich bei den Ablesungen als zu intensiv erwies, so mußte sie zur Erzielung größerer Genauigkeit mit vorgeschalteten Milchgläsern abgeblendet werden. Die einzelnen Lichtstärken wurden öfters mit einer Hefnerlampe kontrolliert. Zu erwähnen wäre noch, daß die Hauptmenge der zerstäubten Flüssigkeit durch eine in dem Glaßbehälter (*U*) angebrachte seitliche Öffnung in ein Gefäß (*K*) treten konnte, welches so eingerichtet war, daß die Lösung mittels Saugpumpe in die oben befindliche Flasche zurückgesogen werden und so wieder zur Verwendung gelangen konnte. Die zum Aufsaugen verwandte Glasröhre ist zweckmäßig bis zum Boden des Gefäßes verlängert.

Von größter Bedeutung war es, daß sämtliche Gegenstände ihren bestimmten Standort hatten und beibehielten, denn nur dann konnten die einzelnen Versuchsbedingungen immer die gleichen sein. Zu diesem Zwecke war es unbedingt erforderlich, daß alle Teile mittels Leistchen und Klötzchen auf der Unterlage fixiert wurden, und auch das Spektralphotometer dieselbe Höhe und Lage beibehielt. Die Aufstellungen der Flammen und Apparate sind aus dem Grundriß (Fig. 2) ersichtlich.

Schwierig gestaltete es sich, die Zahl der auf die rotierende Scheibe fallenden Tropfen konstant zu halten. Es zeigte sich nämlich, daß am Zuleitungsgang der Flüssigkeit angebrachte Quetschhähne, sowie andere einfachere Hähne, sich von vornherein als ungeeignet erwiesen, da eine bestimmte Tropfeneinstellung ausgeschlossen war. Metallpräzisionshähne litten mit der Zeit infolge der sauren Lösungen, indem sie abgenutzt wurden und die hierdurch bewirkte Undichtigkeit ein genaueres Einstellen unmöglich machte. Besser hat sich ein Glaspräzisionshahn mit Kautschukeinlage bewährt, da hier ein Angreifen durch Lösungen ausgeschlossen war. Allerdings war auch hier ein öfteres Kontrollieren erforderlich, da sich die Tropfenzahl ständig

etwas änderte. Besonders war dies bei konzentrierten Lösungen der Fall, wo ein häufiges Nachzählen unbedingt am Platze war; bei ziemlich verdünnten Lösungen dagegen hält die Einstellung geraume Zeit aus. Die Häufigkeit des Nachzählens war also von dem spezifischen Gewicht der benutzten Lösungen abhängig.

Durch den mit doppeltem Schraubengang ausgestatteten Hahn konnte eine konstante Tropfenzahl leicht und bequem erreicht werden.



Figur 3.

Da nach längerer Zeit aber auch dieser Hahn durch Abnutzung des Schraubengewindes litt und infolgedessen so die Einstellung einer konstanten Tropfenzahl unmöglich machte, gelangte bei meinen späteren Versuchen folgender Präzisionshahn zur Verwendung (Fig. 3). An einem sehr sorgfältig eingeschliffenen Glasstopfen befand sich ein langer Hebelarm, der auf einem kreisförmig angebrachten, mit einer Skala versehenen Metallstreifen endigte. Um das Durchsickern von Flüssigkeit zu verhindern, wurde der Stopfen noch mittels einer Feder niedergehalten.

Von sämtlichen verwendeten Hähnen bewährte sich dieser noch am besten. In kürzester Zeit war man durch leichte Handgriffe imstande, die gewünschte Tropfenzahl zu erhalten.

Ein durch das mehrfache Regulieren der Schraube des früher verwendeten Metallhahns bedingter Zeitverlust kam hier fast ganz in Wegfall. Es bedarf noch der Erwähnung, daß der leichten Zerbrechlichkeit halber der Glaspräzisionshahn auf einer Holzplatte angebracht und befestigt worden war.

Wenn sehr konzentrierte Lösungen verwendet wurden, so war ein öfteres Reinigen der Gasausströmungsdüse notwendig, da sich gerade in ihr Salzpartikelchen festsetzten, die die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases naturgemäß herabsetzen mußten.

Ein zeitweiliges Erneuern des Eisennetzes war ebenfalls erforderlich, da es mit der Zeit angegriffen wurde, oder auch haften gebliebene Salzteilchen die Flamme veränderten.

Wie die später angeführten Vorversuche zeigen, lag eigentlich nur in der Tropfeneinstellung eine gewisse Schwierigkeit. Es war also, wie schon erwähnt, von Zeit zu Zeit, je nach der Konzentration der zum Versuche herangezogenen Lösung, eine mehr oder weniger öftere Einstellung vorzunehmen. Die übrigen Versuchsbedingungen waren leicht einzuhalten, da sie fast ganz konstant blieben.

Der Motor konnte mit drei verschiedenen Geschwindigkeiten laufen. Die Tourenzahl, mithin auch die Umdrehung der Scheibe betrug bei

Geschwindigkeit (I) = 3150 Umdrehungen
„ (II) = 3294 „
„ (III) = 3454 „

pro Minute.

Die durch die einzelnen Geschwindigkeiten bewirkten Unterschiede der Leuchtintensität der Flamme einer normal Natriumchloridlösung waren verhältnismäßig gering. Sie betrugen bei

α-Ablesungswinkel		I. Intensität der Na-linie
I	43° 42′	0,91323
II	45° 32′	1,0379
III	47° 41′	1,2064

Bei allen vorgenommenen Versuchen wurde die kleinste Umlaufsgeschwindigkeit (3150 Umdrehungen) gewählt, schon aus dem Grunde, weil sich der Motor leicht heiß lief.

Allen vorgenommenen Versuchen legte ich nachstehende vier Bedingungen zugrunde:

1. Die verbrauchte Gasmenge betrug sechs Liter pro Minute.

2. Der dazugehörige, mittels Manometer angezeigte Gasdruck betrug im Wasser 33 mm.

3. Zur Antreibung des Motors waren 0,2 Ampère erforderlich, was einer Tourenzahl von 3150 Umdrehungen entsprach,

4. Die Tropfenzahl hielt ich auf 148 pro Minute.

Die Lichtstärke der Auerlampe auf Hefnereinheiten bezogen (Normalhefnerlampe, mit Amylacetat gespeist, besitzt bei einem Flammenkegel von 40 mm Höhe die Lichtstärke = 1) wurde in nachstehender Weise bestimmt. In gleicher Entfernung vom Spektralphotometer wie die zu beobachtende Flamme wurde die Hefnerlampe aufgestellt. Es wurden die Leuchtintensitäten zwischen dieser und der Auerlampe, unter Berücksichtigung der verschiedenen vorgeschalteten Milchgläser bestimmt und auf diese Weise die Lichtstärke der Vergleichslampe erhalten. Um auch hier keine Differenzen herbeizuführen, hatte ich die benutzten Milchgläser mit Nummern versehen.

Kennt man die Lichtstärke der Auerlampe, so kann man leicht aus ihrer Leuchtintensität durch Vergleich mit der zu untersuchenden Flamme die Hefnereinheiten derselben bestimmen.

Während der Versuchsdauer vorgenommene Nachprüfungen ergaben eine kaum merkliche Abnahme der Leucht-

stärke. Eine vorsichtige Behandlung vorausgesetzt, behält die Dauerlampe drei Monate lang die gleiche Lichtintensität bei. Erst später, aber auch nur in sehr geringem Grade, machte sich eine Änderung bemerkbar. Um dies zu verhindern, wurde durchschnittlich alle 2—3 Monate der Strumpf erneuert, und nachträglich die Lichtstärke neu festgestellt.

Um eine möglichst genaue Angabe der Wellenlängen der verschiedenen Linien zu haben, wurden die Angaben von Eder und Valenta den Versuchen zugrunde gelegt.

Mittels einer mehrmals geprüften Einstellungskurve konnte ich die Wellenlängen der einzelnen Linien leicht auf die Umdrehungszahl der am Spektralphotometer angebrachten Trommel übertragen und auf diese Weise genau die betreffende Linie einstellen.

Je nach der Helligkeit der gefärbten Flamme veränderte ich sowohl den am Okular des Spektralphotometers angebrachten, als auch den vor den beiden Prismen befindlichen Spalt. Der letztere konnte mittels eines Schräubchens leicht reguliert werden. (Eine Umdrehung = 1 mm).

Bei der Natriumflamme z. B. wurde ein möglichst enger Kollimatorspalt benutzt, da sonst leicht Störungen im Gesichtsfeld, durch das Flackern der Flamme hervorgerufen, auftreten konnten, und dadurch das Ablesen nicht unwesentlich erschwert wurde.

Um der mehr oder weniger vorhandenen Unreinheit der zu analysierenden Salze aus dem Wege zu gehen, die vielleicht doch, trotzdem nur die reinsten Präparate von Kahlbaum zur Verwendung gelangt sind, eine wenn auch nur minimale Abweichung der einzelnen Ablesungen unter sich bedingen, wurde zur Herstellung der verschiedenen Salzlösungen von ein und demselben Präparat ausgegangen, und zwar, mit Ausnahme des Natriums (= Natriumhydroxyd), stets von dem betreffenden Karbonat, aus welchem mittels der einzelnen Säuren die Lösungen hergestellt wurden. Dieselben wurden bei den Erdalkalien etwas sauer gehalten, um eine Einwirkung der in dem Leuchtgase vorhandenen Kohlensäure auszuschalten.

Verhalten einiger anderer Brennernetze.

Bevor zur Behandlung der eigentlichen Arbeit geschritten wird, seien hier als Anhang noch einige Versuche angeführt, die insofern mit dem Thema in Zusammenhang stehen, als sie die Verwendung des Eisendrahtnetzes bei meinen Versuchen gewissermaßen rechtfertigen. Benutzte man nämlich ein Platinnetz, so erwies sich sofort dessen Unbrauchbarkeit; es geriet ins Glühen und entfärbte die leuchtende Flamme vollständig. Ob hier nun eine katalytische Wirkung des Platins vorliegt, oder ob nur durch das glühende Netz die Salzteilchen zurückgehalten werden, sollen spätere Versuche erläutern.

Das Platinnetz, wie schon angedeutet, in eine Strontiumflamme gebracht, entfärbte dieselbe. Andere Netze (Silber, Eisen, Nickel) brachten die Flamme nicht zum Entleuchten.

Um feststellen zu können, ob das Strontium von dem Platinnetz zurückgehalten wurde, ließ ich es $1^1/_2$ Stunde in der Flamme. Strontium war leicht und sicher nachweisbar, schon dadurch, daß das Netz mit etwas Salzsäure befeuchtet und in eine nichtleuchtende Flamme gebracht, diese färbte. Es wurde demnach das Strontium als Strontiumoxyd auf dem Netz zurückgehalten.

Der Versuch wurde dahin ausgedehnt, daß z. B. ein Nickelnetz mit Platinammoniumchloridlösung getränkt wurde, um zu demselben Ergebnis gelangen zu können. Die gehegten Erwartungen erfüllten sich nicht, wahrscheinlich reichte der erzielte Platinüberzug nicht aus. Allerdings wurden auch hier, wie bei den anderen Netzen Spuren von Strontium zurückgehalten.

Um zu demselben Ziele zu gelangen, wurden fertige Glühlichtstrümpfe auf dem Brenner befestigt. Wegen der allzugroßen Empfindlichkeit derselben aber wurden sie beim Anbrennen der Flamme durch den Luftzug herausgeschleudert und zerfetzt. Zu einem Resultat gelangte man nur, wenn die Strümpfe auf das Netz gelegt und außerdem noch mit

einem Eisenring beschwert wurden. Aber auch so wurden die Versuche durch die äußerst geringe Festigkeit der Strümpfe sehr beeinträchtigt. Soviel war jedoch immerhin wahrzunehmen, daß eine gefärbte Flamme durch glühende Strümpfe entfärbt wurde.

Wie wir oben sahen, verursachte die Empfindlichkeit und große Zerbrechlichkeit der abgebrannten Strümpfe große Schwierigkeiten. Um diese zu beseitigen, wurden nicht abgebrannte Strümpfe des Handels von verschiedener Maschenweite benutzt. Da diese aber schon mit einer Thor-Cerlösung imprägniert waren, mußten sie erst vor Gebrauch durch mehrmaliges Auswaschen mit Wasser gereinigt werden, bevor dieselben mit beliebigen Lösungen von Thor-Cernitrat, Magnesium oder Calciumnitrat getränkt werden konnten. Diese so präparierten Strümpfe zeigten aber nach dem Abbrennen die gleiche Empfindlichkeit, wie die oben benutzten. Auch hier entsprach das Resultat nicht den Erwartungen, nur soviel konnte festgestellt werden, daß von den mit obigen drei Lösungen getränkten Strümpfen die Flamme entfärbt wurde, sobald sie ins Glühen gerieten.

Es war nun von Wichtigkeit ein Material für die Bereitung von Netzen zu finden, das in keiner Weise angegriffen wurde; dieses lieferte der Asbest.

Von feinen gleichmäßigen Asbestfäden wurde ein Netz angefertigt, wobei die Maschen nicht zu eng sein durften, da die Flamme sonst nicht durchbrennen konnte. Es zeigte sich, daß z. B. eine Strontiumflamme durch das Netz fast entfärbt wurde, hineingeblasene Luft bewirkte eine stärker gefärbte Flamme. Das Netz ganz auf den Brenner gebracht, veranlaßte dagegen, daß die Flamme unverändert durchbrannte. Vermehrte ich aber die Temperatur der Flamme durch verstärkte Luftzufuhr, so geriet das Netz an allen Stellen ins Glühen und entfärbte die Flamme vollständig.

Das Glühen des Netzes scheint also mit der Entfärbung der Flamme verknüpft zu sein.

Zuletzt tränkte ich das Asbestnetz mit der bekannten Thor-Cerlösung, wobei die leuchtende Flamme auch vollständig entfärbt wurde.

Daß die Salzteilchen zurückgehalten werden, ist weniger auf den glühenden Zustand der Körper zurückzuführen, vielmehr scheint hier eine katalytische Wirkung vorzuliegen.

Vorversuche zur Prüfung der Brauchbarkeit der Apparate für photometrische Messungen.

Die eigentlichen Versuche wurden in der Weise vorgenommen, daß die Quadranten dreimal abgelesen wurden.

Die aufgestellten Tabellen bestanden aus 11 Rubriken, aus welchen ersichtlich waren:

1. die einzelnen Ablesungen: unter jeder dritten befindet sich das Mittel,
2. die Tropfenzahl pro Minute.
3. Stromstärke zum Betrieb des Zentrifugalzerstäubers,
4. verbrauchte Gasmenge,
5. der dazu gehörige Gasdruck,
6. α, am Photometer abgelesener Winkel,
7. Abweichung der einzelnen Winkel vom Durchschnittswinkel,
8. Intensität der Flamme,
9. Abweichung der Gesamtintensitäten von der Durchschnittsintensität,
10. Dieselbe Größe, ausgedrückt in Prozenten der Intensität.
11. Die Tageszeit, bei welcher die einzelnen Versuche zur Ausführung gelangten.

Diese Einteilung der Tabelle wurde stets beibehalten.

Zur näheren Veranschaulichung diene folgendes Beispiel:

Tabelle.

$\frac{n}{1}$ Natriumlösung.

Grade				Tropfenzahl	Ampère	Gasverbrauch in Liter pro Minute	Gasdruck in mm Wasser	α	Differenz vom Mittel	$i = \frac{I\ nat.}{I\ konst.}$	Abweichung vom Mittel	Prozentuale Fehlergrenze	Zeitangabe
48,3	133,5	228,0	313,5										
47,7	133.0	227,5	313,8	148	0,2	6,0	33	47° 11′	0′	1,1647	0,0003	0,03	9.50
48,0	133,6	228,1	314,0										
48,0	133,37	227.87	313,77										
47,5	133,5	228,1	313,5										
47,9	133,2	227,8	313,3										
48,0	133.1	228,0	313,9	148	0,2	6,0	33	47° 14′	3′	1,1690	0,0046	0,40	10.00
47,8	133,27	227,97	313,57										
48,0	133,5	227,6	313,5										
48,1	133,6	227,8	313,7										
48.0	133.7	227.7	313,9	148	0,2	6,0	33	47° 7′	4′	1,1596	0,0048	0,41	10.10
48,03	133,6	227,7	313,7										
								Mittel:	**47° 11′**	2′20″	**1,1644**	0,0032	**0,28**

Aus angeführter Tabelle ist zu ersehen, daß die Fehlergrenze verhältnismäßig gering ist. Das Ablesen der hellen Natriumlinie bietet keine Schwierigkeiten. Die Versuchsdauer betrug 30 Minuten. In je 10 Minuten wurden 3 Ablesungen gemacht.

Zunächst wurden mit den Natriumsalzen Vorversuche angestellt.

Wie bereits angeführt, ging ich vom Natriumhydroxyd aus, indem ich eine vierfach normale NaOH-Lösung herstellte und aus dieser zu den betreffenden Versuchen die gewünschte verdünnte Lösung, nach Absättigen mit Säure, fertig stellte. Da auf diese Weise bei den zu vergleichenden Versuchen obige konzentrierte Lösung als Ausgangsmaterial diente, konnte mit Sicherheit geschlossen werden, daß auch dieselben Natriummengen in den verschiedenen Lösungen vorhanden waren.

In erster Linie wurden Vorversuche angestellt, wieweit die Tropfenzahl ohne irgendwelche Regulierung die gleiche blieb. Die übrigen Versuchsbedingungen blieben konstant.

Tabelle 1.

Vorversuch

zur Ermittelung der Intensitätsschwankung einer mit dem neuen Zerstäuber gespeisten Flamme ohne Regulierung der Tropfenzahl.

Konzentration $^1/_2$ normal.

α Mittel aus 3×4 Ablesungen	$i = \frac{\text{I nat.}}{\text{I konst.}}$	Differenz vom Mittel = %	Tropfenzahl pro Minute	Gasverbrauch in Liter pro Minute	Gasdruck in mm Wasser	Tageszeit
20° 55′	0,14609	0,00315	88	5,5	32	10 U. 00′
20° 49′	0,14455	0,00161	87	5,5	32	10 U. 10′
20° 53′	0,14557	0,00263	86	5,5	32	10 U. 20′
20° 49′	0,14455	0,00161	85	5,5	32	10 U. 30′
20° 23′	0,13807	0,00487	85	5,5	32	10 U. 40′
20° 26′	0,13880	0,00414	84	5,5	32	10 U. 50′
Mittel:	**0,14294**	0,00300				

Die Auerlampe wurde mit drei kleinen Milchgläsern abgeblendet.

Analoger Versuch wie bei Tabelle 1.

Tabelle 2.

α Mittel aus 3×4 Ablesungen	$i = \frac{\text{I nat.}}{\text{I konst.}}$	Differenz vom Mittel = %	Tropfenzahl pro Minute	Gasverbrauch in Liter pro Minute	Gasdruck in mm Wasser	Tageszeit
44° 30′	0,95570	0,00365	94	5,5	32	2 U. 50′
44° 16′	0,95010	0,01195	94	5,5	32	3 U. 00′
44° 50′	0,98842	0,02637	93	5.5	32	3 U. 10′
44° 31′	0,96080	0,00475	93	5,5	32	3 U. 20′
44° 17′	0,95120	0,01085	93	5,5	32	3 U. 30′
44° 16′	0,95010	0,01195	92	5,5	32	3 U. 40′
Mittel:	**0,96205**	1,20				

Während der einstündigen Versuchsdauer nahm die Tropfenzahl um vier ab, sie hat sich also nur unwesentlich verändert. Die damit verbundene Abnahme des Ablesungswinkels betrug ca. 30′.

Vorversuch
zum Nachweis des Einflusses der Niveauregulierung des Flüssigkeitsreservoirs.

Tabelle 3.

α Mittel aus 3×4 Ablesungen	$i = \frac{\text{I nat.}}{\text{I konst.}}$	Differenz vom Mittel = %	Tropfenzahl pro Minute	Gasverbrauch in Liter pro Minute	Gasdruck in mm Wasser	Tageszeit
37° 21′	0,58243	0,00623	94	6,5	34	10 U. 45′
37° 31′	0,58950	0,00084	94	6,5	34	10 U. 55′
37° 32′	0,59020	0,00154	91	6,5	34	11 U. 05′
37° 40′	0,59591	0,00725	93	6,5	34	11 U. 15′
37° 25′	0,58525	0,00341	92	6,5	34	11 U. 25′
Mittel:	**0,58866**	0,62				

Es lag die Vermutung nahe, daß durch ein Heben des Niveaugefäßes die Änderung der Tropfenzahl aufgehoben würde. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, übt diese Manipulation keinen wesentlichen Einfluß auf die Einhaltung der Tropfenzahl aus. Es können somit nur Kapillarwirkungen sein, die hier eine Änderung hervorrufen. Es muß also die Tropfenzahl mittels des Präzisionshahns immer eingestellt werden.

Es war für die vorliegende Arbeit von großer Wichtigkeit festzustellen, ob sich die einzelnen Ablesungen nach längerer Unterbrechung des Versuches wieder ergaben, ob man also von einer Reproduzierbarkeit der Werte sprechen kann. Die Versuche selbst wurden so angestellt, daß jede Ablesung nach einstündiger Pause wiederholt wurde.

Vorversuch

zum Nachweis der Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen.

Tabelle 4.

α Mittel aus 3×4 Ablesungen	$i = \frac{I\ nat.}{I\ konst.}$	Differenz vom Mittel = %	Tropfenzahl pro Minute	Gasverbrauch in Liter pro Minute	Gasdruck in mm Wasser	Tageszeit
42° 56′	0,86552	0,005	136	6,5	34	2 U. 50′
42° 50′	0,85948	0,001	135	6,5	34	3 U. 45′
42° 43′	0,85252	0,008	136	6,5	34	4 U. 15′
42° 55′	0,86454	0,004	135	6,5	34	4 U. 45′
Mittel:	**0,86052**	0,52				

Dieselben Versuchsbedingungen vorausgesetzt, stellen sich die früheren Werte stets wieder ein.

Vorversuch

zum Nachweis der Konstanz der Flamme bei ca. einstündiger Versuchsdauer.

(Lösung: $^1/_1$ n NaCl).

Wie nachstehende Tabelle beweist, ist die Intensität der gefärbten Flamme bei Konstantbleiben sämtlicher Versuchsbedingungen die gleiche geblieben. Die Tropfenzahl wurde von Zeit zu Zeit kontrolliert und reguliert.

Tabelle 5.

α Mittel aus 3×4 Ablesungen	$i = \frac{I\ nat.}{I\ konst.}$	Differenz vom Mittel = %	Tropfenzahl pro Minute	Gasverbrauch in Liter pro Minute	Gasdruck in mm Wasser	Tageszeit
45° 7′	1,00820	0,0097	150	6,0	33	10 U. 50′
45° 4′	1,00470	0,0062	150	6,0	33	11 U. 00′
44° 54′	0,99302	0,0055	150	6,0	33	11 U. 10′
44° 50′	0,98842	0,0101	150	6,0	33	11 U. 20′
45° 1′	1,00120	0,0027	149	6,0	33	11 U. 30′
44° 56′	0,99537	0,0032	150	6,0	33	11 U. 40′
Mittel:	**0,9985**	0,62				

Wiederholung von Versuch

Tabelle 5.

Andere Umdrehungsgeschwindigkeit der rotierenden Scheibe und andere Konzentration der Lösung.
(Lösung: $^2/_1$ n NaCl).

Tabelle 6.

α Mittel aus 3×4 Ablesungen	$i = \frac{\text{I nat.}}{\text{I konst.}}$	Differenz vom Mittel = %	Tropfenzahl pro Minute	Gasverbrauch in Liter pro Minute	Gasdruck in mm Wasser	Tageszeit
52° 36′	1,7107	0,0164	138	6,0	33	2 U. 50′
52° 28′	1,6943	0,0000	137	6,0	33	3 U. 00′
52° 27′	1,6922	0,0021	136	6,0	33	3 U. 10′
52° 21′	1,6801	0,0142	137	6,0	33	3 U. 20′
Mittel:	**1,6943**	0,45				

Dasselbe Ergebnis wie bei Tabelle 5.

Vorversuch:

Wiederholung unter Änderung der Bedingungen wie in Tabelle 6 angegeben.
(Lösung $\frac{n}{2}$ NaCl).

Tabelle 7.

α Mittel aus 3×4 Ablesungen	$i = \frac{\text{I nat.}}{\text{I konst.}}$	Differenz vom Mittel = %	Tropfenzahl pro Minute	Gasverbrauch in Liter pro Minute	Gasdruck in mm Wasser	Tageszeit
46° 47′	1,1327	0,0019	147	6,0	33	11 U. 10′
46° 54′	1,1420	0,0112	147	6.0	33	11 U. 20′
46° 37′	1,1198	0,0110	144	6,0	33	11 U. 30′
46° 50′	1,1367	0,0059	144	6,0	33	11 U. 40′
46° 44′	1,1288	0,0020	146	6,0	33	11 U. 50′
46° 41′	1,1248	0,0060	148	6,0	33	12 U. 00′
Mittel:	**1,1308**	0,56				

Aus den angeführten Vorversuchen geht deutlich hervor, daß man sehr wohl von einer Reproduzierbarkeit der Werte sprechen kann. Voraussetzung ist natürlich vollständiges Konstantbleiben der verschiedenen Versuchsbedingungen. Und diese sind, wie ebenfalls aus den Tabellen ersichtlich ist, leicht konstant zu halten.

Bevor zu den eigentlichen Hauptversuchen übergegangen wird, möchte ich einige Veränderungen anführen, die an dem neuen Apparat vorgenommen wurden, um eine bessere Zerstäubung zu erzielen.

Zunächst wurde statt der rauhen Glasscheibe eine polierte eingesetzt. Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen machte sich ein Unterschied im folgenden Sinne bemerkbar:

	α	I
Matte Scheibe	40° 55′	0,75124
Polierte Scheibe	42° 55′	0,86453

Die letztere ist also für die Zerstäubung etwas günstiger. Da aber bei allen bisherigen Versuchen die rauhe Scheibe verwendet wurde, wird sie auch ferner beibehalten werden.

Statt der polierten Glasscheibe wurde eine mit einer dünnen Paraffinschicht überzogene benutzt. Das Ergebnis war das erwartete.

	α Ablesungswinkel	I Intensität der Na-Linie
Matte Scheibe	40° 55′	0,75124
Paraffinierte Scheibe	42° 47′	0,85647

Die beiden Scheiben üben die gleiche Wirkung auf die Leuchtintensität der Flamme aus.

Die bisher benutzten Scheiben hatten einen Durchmesser von 10 cm.

Weiterhin sollte der Einfluß der Größe der Scheibe festgestellt werden: Benutzt wurden polierte Glasscheiben.

Durchmesser	α Ablesungswinkel	I Intensität der Na-Linie
14 cm	31° 12′	0,36677
10 „	42° 55′	0,86453
8 „	38° 29′	0,63197

Die Scheibe von 10 cm Durchmesser hat sich also für die Zerstäubung am günstigsten bewiesen.

Die Zentrifugalkraft der größeren Scheibe ist zwar intensiver, die Wirkung wird jedoch durch die Nähe der Glaswand beeinträchtigt. Die Tröpfchen werden nämlich sofort an die Wand geschleudert, und auf diese Weise wird dem durchstreichenden Leuchtgase weit weniger Gelegenheit geboten, sich mit Flüssigkeitsnebel zu beladen.

Für die praktische bezw. technische Verwendung der benutzten Apparate war es wichtig, festzustellen, welchen Einfluß eine verlängerte, bereits mit dem Flüssigkeitsnebel beladene Gaszuleitung auf die Flammenintensität ausübte.

Es ergab sich, daß nach Verlängerung des Schlauches um $^3/_4$ m der Ablesungswinkel etwa um 0,3° kleiner war.

	α Ablesungswinkel	I Intensität der Na-Linie
$^1/_2$ NaCl	40° 55′	0,751
$^1/_2$ NaCl + $^3/_4$ m Schlauch	40° 37′	0,736

Auch die Mischflasche besitzt natürlich einen gewissen Einfluß anf die Leuchtstärke. Wurde sie nämlich entfernt, so trat eine Zunahme des Ablesungswinkels um etwa 0,2° ein.

	α Ablesungswinkel	I Intensität der Na-Linie
$^1/_2$ NaCl	40° 55′	0,751
$^1/_2$ NaCl ohne Mischflasche	41° 7′	0,762

Erst nachdem die einzelnen Voraussetzungen, die für die eigentliche Arbeit unentbehrlich sind, wie die Vorversuche beweisen, eingetroffen und bestätigt waren, konnten die Hauptversuche begonnen werden. Zunächst wurden mehrere Natriumsalze in derselben Weise wie Tabelle 7 angibt, unter sich behandelt, um den Einfluß des Säurerestes auf die Lichtstärke der Natriumsalze festzustellen.

In Tabelle 8 finden sie sich, der Reihenfolge ihrer Leuchtintensitäten entsprechend, aufgezeichnet. (Kaempfe, siehe früher.)

Tabelle 8.

Natrium.

Konzentration: halbnormal.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6,0.
Gasdruck in mm Wasser = 33.

Verbindungen	α $\lambda = 589{,}6$ gelb	$i = \frac{I\ nat.}{I\ konst.}$	i in Hefnereinheiten
Natriumchlorid	48° 50′	1,31	0,0693
„ bromid	48° 53′	1,31	0,0696
„ acetat	48° 55′	1,32	0,0697
„ formiat	48° 58′	1,32	0,0699
„ oxalat	48° 59′	1,32	0,0700
„ chlorat	49° 23′	1,36	0,0701
„ sulfat	49° 35′	1,38	0,0731
„ nitrat	49° 55′	1,41	0,0747

Die Tabelle zeigt die Einwirkung verschiedener Anionen auf die Leuchtintensität der Flamme. Das Chlorid findet sich an niedrigster, das Nitrat an höchster Stelle. Die Erklärung könnte darin gesucht werden, daß der in den Salzen vorhandene Sauerstoff die Temperatur der Flamme, wenn auch nur unwesentlich, erhöht und auf diese Weise eine Zunahme der Leuchtintensität hervorruft.

In obiger, wie auch in den folgenden Tabellen befindet sich eine besondere Rubrik für die Hefnereinheiten der betreffenden gefärbten Flammen.

Es fällt sofort auf, daß die Lichtstärken verhältnismäßig klein sind. Es werden eben nur, wie auch die späteren mittels der Ozonröhre vorgenommenen quantitativen Versuche zeigen, geringe Mengen von Salzlösungen zerstäubt. Dies ist ja auch von nebensächlicher Bedeutung, weit wichtiger ist jedenfalls die sich immer gleich bleibende Zerstäubung mittels des neu konstruierten Apparates, wie aus den angeführten Versuchen zur Genüge hervorgeht.

Tabelle 9.

Rubidium.

Konzentration: normal.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6,0
Gasdruck in mm Wasser = 33.

Verbindungen	α $\lambda = 629{,}8$ rotorange	$i = \frac{I\ rub.}{I\ konst.}$	i in Hefnereinheiten $\times 10^{-4}$
Rubidiumchlorid	17° 12′	0,0958	0,283
„ acetat	18° 10′	0,108	0,319
„ nitrat	19° 8′	0,120	0,354

Abblendung der Auerlampe durch vier große Milchgläser.

Zunächst fanden drei Linien des Spektrums der Rubidiumsalze Berücksichtigung:

1. eine rote mit 629,8 Wellenlängen, entspricht einer Stellung der Trommel von 26,55 Skalenteilen,

2. eine blaue mit 421,5 Wellenlängen, entspricht einer Stellung der Trommel von 10,30 Skalenteilen,

3. eine blaue mit 420,2 Wellenlängen, entspricht einer Stellung der Trommel von 10,00 Skalenteilen.

Es wurde auch versucht, eine blaue Linie zu messen, was jedoch wegen der minimalen Lichtstärke derselben ausgeschlossen war. Schon bei der roten Linie war das Ablesen schwer.

Die angeführte Tabelle zeigt, daß die Rubidiumsalze die gleiche Reihenfolge wie die Natriumsalze besitzen. Das Chlorid gibt also die geringste, das Nitrat die größte Lichtstärke. Allerdings liegen hier die Werte weiter voneinander entfernt, als bei denen des Natriums.

Tabelle 10.

Lithium.

Konzentration: halbnormal.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6,0.
Gasdruck in mm Wasser = 33.

Verbindungen	α für $\lambda = 671$ rot	α für $\lambda = 610$ gelb-orange	$i = \frac{I\ lith.}{I\ konst.}$ rot	$i = \frac{I\ lith.}{I\ konst.}$ gelb-orange	i in Hefnereinheiten $\times 10^{-4}$ rot	i in Hefnereinheiten $\times 10^{-4}$ gelb-orange
$LiNO_3$	30° 39′	21° 2′	0,351	0,148	8,99	3,86
$LiCH_3COO$	31° 18′	20° 1′	0,370	0,133	9,51	3,34
LiCl	31° 43′	20° 40′	0,382	0,142	9,77	3,60

Abblendung der Auerlampe durch zwei große Milchgläser.

Auch hier wurden zwei Linien untersucht. Eine rote (671 Wellenlängen, entspricht einer Stellung der Trommel von 27,90 Skalenteilen) und eine gelbe (610 Wellenlängen, entspricht einer Stellung der Trommel von 25,84 Skalenteilen) Linie. Die erstere gehört der Haupt-, die gelbe einer Nebenserie an.

Nach Tabelle 10 besitzen die Werte der roten Linie eine andere Reihenfolge als die der gelborangen Linie, bis auf eine Abweichung der gelben Linie zwischen dem Acetat

und Chlorid. Auf die rote Linie bezogen, besitzt das Chlorid die größte, auf die gelbe bezogen dagegen die geringste Leuchtintensität.

Cäsiumsalze.

Tabelle 11.

Cäsium.

Konzentration: vierfach normal.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6,0.
Gasdruck in mm Wasser = 33.

Verbindungen	α $\lambda = 601$ orange	α $\lambda = 459$ blau	$i = \frac{I\ caes.}{I\ konst.}$ orange	$i = \frac{I\ caes.}{I\ konst.}$ blau	i in Hefnereinheiten $\times 10^{-4}$ orange	i in Hefnereinheiten $\times 10^{-4}$ blau
Cäsiumchlorid	46° 11′	53° 47′	1,086	1,86	3,22	5,49
Cäsiumsulfat	46° 16′	53° 1′	1,093	1,76	3,23	5,19

Abblendung der Auerlampe durch vier große Milchgläser.

Zwei Linien wurden untersucht, eine orangefarbige mit 601 Wellenlängen (entspricht einer Stellung der Trommel von 26,20 Skalenteilen) und eine blaue mit 459 Wellenlängen (entspricht einer Stellung der Trommel von 23,30 Skalenteilen). Bei der ersteren benutzte ich eine Spaltweite von zwei, bei der zweiten wegen der geringeren Leuchtstärke eine solche von vier Millimeter.

Um überhaupt bei der geringen Leuchtkraft der Cäsiumsalze ein Ablesen zu ermöglichen, mußten vierfach normale Lösungen hergestellt werden. In dieser Konzentration konnten nur das Chlorid und Sulfat Verwendung finden, da die anderen Salze nicht in dem Maße löslich waren.

Nach Tabelle 11 fallen die Werte der orangenen Linie nahe zusammen, während die der blauen eine größere Abweichung zeigen.

Calciumsalze.

Tabelle 12.

Calcium.

Konzentration: halbnormal.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6,0.
Gasdruck in mm Wasser = 33.

Verbindungen	α $\lambda = 620$ orange	α $\lambda = 554$ grün	$i = \frac{I \text{ calc.}}{I \text{ konst.}}$ orange	$i = \frac{I \text{ calc.}}{I \text{ konst.}}$ grün	i in Hefnereinheiten $\times 10^{-4}$ orange	i in Hefnereinheiten $\times 10^{-4}$ grün
Calciumnitrat	12° 45′	7° 47′	0,0512	0,0187	15,8	5,89
Calciumacetat	14° 16′	8° 19′	0,0647	0,0214	20,2	6,51
Calciumchlorid	15° 52′	9° 40′	0,0808	0,0290	25,1	8,99

Abblendung der Auerlampe durch vier kleine Milchgläser.

Hier fanden zunächst drei Linien Berücksichtigung.

Orange Linie mit 620 Wellenlängen, entspricht einer Stellung der Trommel von 26,20 Skalenteilen,

grüne Linie mit 554 Wellenlängen, entspricht einer Stellung der Trommel von 23,30 Skalenteilen,

blaue Linie mit 423 Wellenlängen, entspricht einer Stellung der Trommel von 10,40 Skalenteilen.

Bei der blauen Linie war, wie sich bald herausstellte, wegen zu geringer Lichtstärke eine Ablesung ausgeschlossen.

Die orangene Linie stellt nach Angaben von Eder und Valenta eine Chloridlinie (Stärke = 10), die grüne eine Oxydlinie dar.

Wie Tabelle 12 beweist, zeigen verschiedene Salze sehr verschiedene Intensitäten, die sich nach wiederholt vorgenommenen Versuchen stets wieder ergaben. Die Reihenfolge der Intensitäten der beiden Linien ist die gleiche. (Nitrat steht an niedrigster, Chlorid an höchster Stelle).

Diese Tatsache, die im direkten Gegensatz zu den bei den Natriumsalzen gefundenen Werten steht, dürfte darin seine Ursache haben, daß das Natriumchlorid in der Flamme

mehr dissoziiert ist, als das Calciumchlorid. Andrerseits aber verbrennt Calciumnitrat zu Calciumoxyd und dieses ist so gut wie wirkungslos auf die Leuchtstärke der Flamme, während dies beim Natrium nicht der Fall ist.

Da die hier abgelesenen Winkel ziemlich klein waren und dadurch etwa eine Ungenauigkeit entstanden sein könnte, wurde der Versuch wiederholt, mit dem Unterschied, daß die konstante Flamme soweit abgeblendet wurde, bis man einen Ablesungswinkel von ca. 45° erhielt.

Tabelle 13.

Verbindungen	α $\lambda = 620$ orange	α $\lambda = 554$ grün	$i = \frac{\text{I calc.}}{\text{I konst.}}$ orange	$i = \frac{\text{I calc.}}{\text{I konst.}}$ grün
Calciumnitrat	44° 39′	30° 3′	0,976	0,335
Calciumacetat	47° 30′	31° 44′	1,191	0,382

Wie die Ausrechnung ergibt, entsprechen die angeführten Werte denen der früheren Ablesungen.

Um die Möglichkeit, daß etwa Licht benachbarter Linien mit zur Wirkung gelangen konnte, ganz auszuschließen, wurden einzelne Lösungen von bedeutend höherer Konzentration untersucht. Auf diese Weise konnte man infolge größerer Lichtstärke der Flamme von der Einstellung eines weiten Kollimatorspaltes absehen. Die Spaltweite betrug 2 mm.

Tabelle 14.

Calcium.

Konzentration: vierfach normal.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6,0.
Gasdruck in mm Wasser = 33.

Verbindungen	α $\lambda = 620$ orange	α $\lambda = 554$ grün	$i = \frac{\text{I calc.}}{\text{I konst.}}$ orange	$i = \frac{\text{I calc.}}{\text{I konst.}}$ grün	i in Hefnereinheiten $\times 10^{-4}$ orange	i in Hefnereinheiten $\times 10^{-4}$ grün
Calciumnitrat	43° 4′	25° 32′	0,874	0,228	22,4	5,91
Calciumchlorid	55° 19′	33° 20′	2,09	0,433	53,7	11,1

Wie aus der Tabelle hervorgeht, entsprechen die Resultate den früher gefundenen; die Versuche sind also bestätigt.

Strontiumsalze.

Hier wurden zunächst zwei Linien, eine rote und blaue, untersucht, und zwar sollte festgestellt werden, ob die Intensitäten der angeführten Linien verschiedener Strontiumsalze die gleiche Reihenfolge besitzen.

Tabelle 15.

Strontium.

Konzentration: halbnormal.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6,0.
Gasdruck in mm Wasser = 33.

Verbindungen	α λ=666,5 rot	α λ = 461 blau	$i = \frac{I\ str.}{I\ konst.}$ rot	$i = \frac{I\ str.}{I\ konst.}$ blau	i in Hefnereinheiten rot	i in Hefnereinheiten blau
Strontiumacetat	14° 59′	10° 45′	0,0716	0,0360	0,00137	0,000684
„ chlorid	15° 19′	10° 39′	0,0750	0,0354	0,00143	0,000665
„ bromid	15° 23′	10° 4′	0,0757	0,0316	0,00144	0,000608
„ nitrat	15° 27′	10° 5′	0,0764	0,03163	0,00144	0,000611
„ formiat	15° 34′	10° 2′	0,0776	0,0313	0,00148	0,000589

Abblendung der Auerlampe durch vier kleine Milchgläser.

Die rote Linie mit einer Wellenlänge von 666,5 entspricht einer Stellung der Trommel von 27,80 Skalenteilen, die blaue mit 460,8 Wellenlängen einer Stellung der Trommel von 16,10 Skalenteilen. Die letztere ist eine Metalllinie.

Tabelle 15 zeigt einen auffallenden Unterschied der beiden Linien. Während die rote an Intensität beim Übergang vom Acetat zum Formiat zunahm, trat bei der blauen das Umgekehrte ein. Es erfolgte eine vollständige Umkehrung der Werte für die Intensitäten der roten und blauen Linie, sie laufen also entgegengesetzt. Nur das Bromid zeigt hier-

von eine kleine Abweichung. Vielleicht ist diese durch Fehler in der Ablesung verursacht (innerhalb der Fehlergrenze).

Die Intensität der roten Linie des Acetats besitzt diesmal den geringsten, die der blauen den höchsten Wert, während beim Formiat das Gegenteil der Fall ist. Der große Unterschied in dem Verhalten dieser beiden organischen Salze ist auffällig.

Um noch zwei andere wichtige Linien des Strontiums zu untersuchen, zu gleicher Zeit aber auch den Beweis zu führen, daß die gefundenen Werte richtig sind, wurde der Versuch wiederholt, mit dem Unterschied, daß diesmal Doppelnormal-Lösungen zur Untersuchung herangezogen wurden.

Nach nachstehender Tabelle (s. S. 38 u. 39 oben) stimmen die schon früher betrachteten Linien mit den jetzt gefundenen überein.

Die Intensitäten der drei roten Linien laufen parallel, während, wie gesagt, bei der blauen eine Umkehrung der Werte eintritt.

Baryumsalze.

Soweit es die Löslichkeit gestattete, benutzte ich halbnormale Lösungen.

Zwei Linien wurden untersucht: eine grüne mit 553,6 Wellenlängen, entspricht einer Stellung der Trommel von 23,28 Skalenteilen, und eine blaugrüne mit 487 Wellenlängen, entspricht einer Stellung der Trommel von 18,75 Skalenteilen.

Tabelle 17.

Baryum.

Konzentration: halbnormal.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6,0.
Gasdruck in mm Wasser = 33.

Verbindungen	α $\lambda = 553{,}6$ grün	α $\lambda = 487$ blau	$i = \frac{\text{I bar.}}{\text{I konst.}}$ grün	$i = \frac{\text{I bar.}}{\text{I konst.}}$ blau	i in Hefnereinheiten $\times 10^{-4}$ grün	i in Hefnereinheiten $\times 10^{-4}$ blau
Baryumbromid	12° 35′	23° 18′	0,0498	0,185	1,30	4,94
„ chlorid	14° 12′	23° 57′	0,0640	0,197	1,60	5,20
„ acetat	14° 31′	25° 35′	0,0671	0,229	1,74	5,98

Abblendung der Auerlampe durch vier große Milchgläser.

Tabelle 16.
Konzentration: doppelnormal.
Tropfenzahl pro Minute = 148.

Verbindungen	α $\lambda = 635$	$i = \frac{\text{I str.}}{\text{I konst.}}$	i in Hefner-einheiten	α $\lambda = 666{,}5$	$i = \frac{\text{I str.}}{\text{I konst.}}$
	orange	orange	orange	rot	—
Strontiumchlorid	24° 47′	0,213	5,46	54° 44′	2,00
Strontiumnitrat	27° 6′	0,262	6,76	57° 27′	2,45

Abblendung der Auerlampe durch zwei große Milchgläser.

Die erhaltenen Werte zeigen eine bedeutend größere Abweichung unter sich, als bei allen früher behandelten Salzen. Baryumacetat weist die größte Lichtstärke in bezug auf beide Linien auf. Die Intensitäten sind bei allen Salzen gleichlaufend, bewegen sich also auch in derselben Richtung.

Bei allen bisher zur Verwendung gelangten Salzreihen hatte stets das Nitrat Berücksichtigung gefunden. Da aber Baryumnitrat nicht in dem Maße löslich war, als einer $\frac{n}{2}$-Lösung entsprach, so mußte von einer $\frac{n}{4}$-Lösung ausgegangen werden. Diese war mit einer ebensolchen Lösung von Baryumchlorid und einer solchen von Baryumacetat zu vergleichen.

Tabelle 18.

Baryum.

Konzentration: viertelnormal.
Tropfenzahl pro Minute = 148.
Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6,0.
Gasdruck in mm Wasser = 33.

Verbindungen	α $\lambda = 553{,}6$	α $\lambda = 487$	$i = \frac{\text{I bar.}}{\text{I konst.}}$	$i = \frac{\text{I bar.}}{\text{I konst.}}$	i in Hefner-einheiten $\times 10^{-4}$	
	grün	blau	grün	blau	grün	blau
Baryumchlorid	23° 6′	39° 25′	0,182	0,676	0,432	1,62
„ acetat	24° 1′	39° 26′	0,199	0,676	0,480	1,63
„ nitrat	26° 2′	42° 17′	0,239	0,827	0,576	1,99

Die Auerlampe wurde mit vier großen Milchgläsern abgeblendet.

Strontium.

Gasverbrauch in Liter pro Minute = 6,0.
Gasdruck in mm Wasser = 33.

i in Hefner-einheiten $\times 10^{-4}$	α $\lambda = 646{,}0$	$i = \frac{I\ str.}{I\ konst.}$	i in Hefner-einheiten $\times 10^{-4}$	α $\lambda = 461$	$i = \frac{I\ str.}{I\ konst.}$	i in Hefner-einheiten $\times 10^{-4}$
—	rot	—	—	blau	—	—
51,4	34° 14′	0.463	12.0	33° 32′	0,439	11,4
63,7	36° 25′	0.544	14.1	33° 6′	0,425	10,9

Die Leuchtstärken beider Linien des Nitrats sind am intensivsten. Auch hier dürfte der vorhandene Sauerstoff durch Temperaturerhöhung der Flamme die Intensität derselben vergrößern, die blauen Linien des Chlorids und Acetats geben bei dieser Verdünnung fast übereinstimmende Werte.

Es seien noch Versuche erwähnt, die feststellen sollten, ob bei Anwendung von Winkelzerstäubern das unbewaffnete Auge die mit dem Photometer gemessenen Werte annähernd fand.

Gleiche Brenner wurden durch Zuführung von Luft und Gas so reguliert, daß die Flammen vollständig gleiche Form besaßen, insbesondere, daß der innere dunkle Konus in beiden Flammen gleich groß war. Um von kleinen, vielleicht doch vorhandenen Unterschieden gänzlich unabhängig zu sein, vertauschte ich zuweilen sowohl die Brenner als auch die Zerstäuber selbst.

Zunächst wurden Versuche mit den extremen Gliedern der Natriumreihe, dem Chlorid und Nitrat und zwar in 10%igen Lösungen angestellt.

Es war eine, wenn auch kaum wahrnehmbare Verschiedenheit der Lichtintensitäten im Sinne der früher aufgestellten Tabelle, ersichtlich. Die Natriumnitratflamme war intensiver gefärbt, als die entsprechende Natriumchloridflamme.

Lithium.

20%ige Lösungen von Lithiumchlorid und Lithiumnitrat wurden untersucht.

Die Lithiumnitratflamme war etwas gelber gefärbt, als die Lithiumchloridflamme. Die früher gefundenen Werte wurden also bestätigt. Die orange Linie wies bekanntlich beim Nitrat einen höheren Wert auf.

Strontium.

Versuche mit 20%igen Lösungen von Strontiumnitrat und Strontiumacetat.

Die Strontiumacetatflamme war blauer gefärbt, als die Strontiumchloridflamme, ein Intensitätsunterschied jedoch war nicht wahrzunehmen. Es besteht also Übereinstimmung mit den spektroskopischen Beobachtungen. Die blaue Linie des Acetats besaß die größte Lichtstärke.

Calcium.

20%ige Lösungen von Calciumchlorid und Calciumnitrat wurden untersucht. Die Calciumchloridflamme war intensiver gefärbt, als die Calciumnitratflamme. Dies entspricht dem früher gefundenen Verhalten (s. Tabelle 12).

Baryum.

Als Endglieder der Baryumreihe gelangten das Bromid und Acetat in 20%igen Lösungen zur Verwendung.

Die Baryumacetatflamme ist intensiver grün gefärbt als die Baryumbromidflamme. Auch hier ist Übereinstimmung mit der früher aufgestellten Tabelle vorhanden.

Durch diese qualitativen rohen Versuche wurden also die mit dem Spektralphotometer gefundenen Intensitäten bestätigt.

II. Teil.

Quantitative Versuche über die Menge des in die Flamme gelangenden Salzstaubes.

Ob es auf die Zusammensetzung des Salzes in der Lösung ankommt, ist die Frage. Um dies zu entscheiden, wurden quantitative Versuche über die Menge des in die Flamme gelangenden Salzstaubes angestellt.

Zu diesem Zwecke wurde in den bereits mit Flüssigkeitsnebel beladenen Gasstrom eine Ozonröhre eingeschaltet. Bei einer Länge von etwa 80 cm besitzt die Röhre einen Durchmesser von ca. 5 cm. Der Zwischenraum der äußeren und der auf einer Seite angeschmolzenen inneren Röhre beträgt 1 cm.

Der äußere Belag darf nicht über die ganze Länge der Röhre verteilt sein, er besitzt eine Ausdehnung von 56 cm. Die Austrittsrohre müssen, was lichte Weite betrifft, den Gasschläuchen entsprechen, damit der Druck des Gases nicht erhöht zu werden braucht. Die durchströmende Gasmenge blieb die gleiche. Die innere Glaswandung ist mit einem Silber-, die äußere mit einem Staniolbeschlag belegt. Mittels eines isolierenden Glasgriffes konnte die Röhre bequem an einem Stativ befestigt werden.

Um die Länge der Gaszuleitung nicht zu viel durch Einschalten der Ozonröhre zu verlängern, brachte ich meinen Brenner erhöht an und verkürzte so den Zuführungsschlauch.

Die Intensität wurde durch bloßes Einschalten der Röhre in den Gasstrom nicht geschwächt.

Nachdem der elektrische Strom einen Widerstand und einen Induktionsapparat passiert hatte, bewirkte er in der Röhre durch die überspringenden Funken ein Durcheinanderwirbeln der Salzteilchen und schlug sie an den Glaswänden nieder. Hiervon konnte man sich leicht durch die zuletzt eingeschaltete und farblos brennende Flamme überzeugen. Unterbrach ich den Strom, so trat nach kurzer Zeit wieder die ursprüngliche Färbung der Flamme ein. Durch neues Einschalten wurde sie dagegen sofort entfärbt.

Durch die dunkle elektrische Entladung der Ozonröhre wird also das Salz quantitativ in der Röhre niedergeschlagen.

Die Versuche selbst wurden genau in derselben Weise geführt, wie bei allen bisherigen; Gasmenge, Tropfenzahl, Ampère, Gasdruck waren also die gleichen. Da die niedergeschlagenen Substanzmengen äußerst gering sind, mußte ein Versuch auf eine längere Zeitdauer ausgedehnt werden. 90 Minuten schienen hinreichend zu sein. Die Ozonröhre darf nicht feucht sein, sie muß vor dem Versuch wenigstens lufttrocken gemacht werden, da die Flamme sonst nicht vollständig entfärbt wird. Nach längerer Versuchsdauer begann sie sich, wenn auch nur im ganz geringen Maße, zu färben, was vielleicht damit zu erklären ist, daß die innere Oberfläche der Röhre durch niedergeschlagene Feuchtigkeit etwas leitend geworden ist. Um stets eine absolut farblose Flamme zu bekommen, wurde der Versuch nach 45 Minuten abgebrochen und nach einiger Zeit zu Ende geführt.

Die Röhre wurde dann sorgfältig mit heißem destillierten Wasser ausgespült, die Lösung in einer Platinschale eingedampft und das Natrium als Natriumsulfat bestimmt.

Zunächst behandelte ich in angegebener Weise die extremen Glieder der Natriumreihe, Natriumchlorid und Natriumnitrat.

Bestimmung der dem Brenner in $1^1/_2$ Stunden zugeführten Natriummenge bei Zerstäubung von $\frac{n}{2}$-Lösungen von NaCl und $NaNO_3$.

Tabelle 19.

Zerstäubtes Salz	Gefunden als Na_2SO_4
Nitrat	0,0054 g
Chlorid	0,0056 g

Es wurden also fast übereinstimmende Werte erzielt.

Der Versuch wurde mit einer dem Weinhold-Dewarschen nachgebildeten Ozonröhre wiederholt; denn es lag die Vermutung nahe, daß das durchströmende Gas infolge größerer Oberfläche der Glaswände selbst bei längerer Versuchsdauer, ebenfalls völlig farblos brennen würde. Diese Annahme bestätigte sich aber nicht, denn die Flamme blieb gelb gefärbt.

Die Gefäßwände waren zu weit von einander entfernt.

Um die Flamme auch von den letzten Teilen leuchtender Partikelchen zu befreien, benutzte ich zwei gleiche Ozonröhren, die so geschaltet wurden, daß das Leuchtgas bei der einen von unten, bei der anderen von oben durchstrich. Aber selbst auf diese Weise ist auf die Dauer keine rein farblose Flamme zu erzielen. Am Ende des Versuches war sie, wenn auch nur in ganz geringem Maße leuchtend. In den ersten 45 Minuten wurde die eine, während der zweiten Hälfte die andere Ozonröhre benutzt.

Es mußte deshalb der Versuch in angegebener Weise mit Unterbrechungen ausgeführt werden. Es konnte aber festgestellt werden, daß das Ergebnis dasselbe war, nämlich: $Na_2SO_4 = 0{,}0057$ g.

Dem Natrium entsprechend, wurden analoge Versuche mit Calciumsalzen und zwar den extremen Gliedern, Chlorid und Nitrat, angestellt.

Calcium.

Bestimmung der dem Brenner in $1^1/_2$ Stunden zugeführten Calciummengen bei Zerstäubung normaler Lösungen von $CaCl_2$ und $Ca(NO_3)_2$.

Tabelle 20.

Zerstäubtes Salz	Gefunden als CaO
$CaCl_2$	0,00309
$Ca(NO_3)_2$	0,00299

Die gefundenen Werte fallen auch hier ziemlich zusammen.

Strontium.

Als Endglieder der Strontiumreihe kamen das Formiat und Acetat in Betracht. Die Versuche wurden in der angegebenen Weise ausgeführt.

Bestimmung der dem Brenner in $1^1/_2$ Stunden zugeführten Strontiummengen bei Zerstäubung halbnormaler Lösungen von Formiat und Acetat.

Tabelle 21.

Zerstäubtes Salz	Gefunden als $SrSO_4$
Formiat	0,0034
Acetat	0,0035

Die gefundenen Zahlen stimmen mit der Reihe überein, sie zeigen aber eine so geringe Differenz unter sich, daß man keine Schlüsse daraus ziehen kann.

Beim Baryum endlich wurden das Bromid und Acetat in angegebener Weise untersucht.

Baryum.

Bestimmung der dem Brenner in $1^1/_2$ Stunden zugeführten zerstäubten Mengen von Baryum bei Zerstäubung von Baryumbromid und Baryumacetat.

Tabelle 22.

Zerstäubtes Salz	Gefunden als $BaSO_4$
$BaBr_2$	0,0146
$Ba(CH_3COO)_2$	0,0151

Auch hier liegt die Differenz innerhalb der Fehlergrenze und kann die Intensitätsunterschiede nicht erklären.

Wie später angeführte Versuche zeigen, wird die Intensität einer gefärbten Flamme durch zugesetzte selbst nichtfärbende Stoffe geändert. Es war nun die Frage zu erörtern, ob beim Zusetzen dieser Stoffe zu den zu zerstäubenden Lösungen die Menge des in die Flamme gelangenden Natriums dieselbe blieb oder ob sie sich änderte.

Bei Zusatz von Glyzerin und Saponin wurden folgende Werte gefunden:

Tabelle 23.

Bestimmung der dem Brenner in $1^1/_2$ Stunden zugeführten zerstäubten Mengen von Natrium, unter Zusatz verschiedener die Oberflächenspannung beeinflussender Stoffe, bei Zerstäubung von $\frac{n}{2}$ Natriumchloridlösung.

Zerstäubte Substanzen	Gefunden als Na_2SO_4
$\frac{n}{2}$ NaCl	0,0056
„ + 0,1 Saponin	0,0053
„ + 0,2 Saponin	0,0054
„ + 10 % Glyzerin	0,0056

Aus diesen Zahlen lassen sich keine bestimmten Schlüsse ziehen, können doch die vorhandenen minimalen Differenzen sehr wohl auf nicht zu vermeidende Versuchsfehler zurückgeführt werden.

Da die bisher mittels der Ozonröhre gefundenen Werte sehr gering waren, um mit vollster Sicherheit übereinstimmende quantitative Resultate zu erzielen, wurde die Versuchsdauer wesentlich erhöht, um auf diese Weise größere Substanzmengen zu bekommen.

Außerdem wurden folgende Versuchsmaßregeln vorgenommen.

So wurde an dem unteren Teil der Ozonröhre eine Ausbuchtung mit Einsatz angebracht, um ein etwaiges durch die längere Zeitdauer bedingtes Herablaufen von Flüssigkeitströpfchen zu verhindern.

Bei erhöhter Versuchsdauer erwies sich der Gummischlauch als ungeeignet, da er leitend wurde und so wohl imstande war, Salzteilchen zurückzuhalten. Er wurde durch ein geeignetes am Ende gebogenes Glasrohr ersetzt, das durch ein am Ende eingeklemmtes Platinblech mit festgelötetem Platindraht mit der Erde in leitende Verbindung gebracht wurde. Ein Verteilen von Elektrizitätsmengen auf den eigentlichen Zerstäubungsapparat wurde so unmöglich gemacht.

Die Verbindungen zwischen den einzelnen Glasteilen wurde durch kurze Schläuche bewirkt, innerhalb welcher die Enden der Glasröhren fast zusammenstießen.

Bei dieser Versuchsanordnung ist ein quantitatives Ausspülen der Glasröhre sehr gut vorzunehmen.

Der Versuch selbst wurde so geleitet, daß einmal die Menge des zurückgehaltenen Salzes mit, das andere Mal aber ohne Anstellen des Induktoriums bestimmt wurde. Die Differenz der auf diese Weise erhaltenen Salzmengen ergibt das in Wirklichkeit durch die Ozonröhre zurückgehaltene Salz. Diese Menge ist also imstande, die Flamme während der betreffenden Versuchszeit gefärbt zu erhalten. Ein ständiges farbloses Brennen der Flamme ist selbstverständlich Vorbedingung. Dies war auch bei längerer Versuchsdauer gut zu erreichen, indem gegen Ende des Versuchs etwas mehr Strom in die Röhre geschickt wurde.

Zuerst waren 3,5 Ampère ausreichend, später genügten, je nach der Konzentration der zerstäubten Lösung natürlich, 4 bezw. 4,2 Ampère vollständig.

Ein Kühlen des Motors durch Einblasen von Luft verhinderte ein Heißlaufen desselben. Man wurde dadurch in die Lage versetzt, eine ununterbrochene Versuchsdauer von 90 Minuten innehalten zu können.

Zunächst handelte es sich wieder um Zerstäubung einer $^1/_2$ normal Natriumchloridlösung.

Versuchsdauer 75 Minuten.

Gefunden (bestimmt als Na_2SO_4):

Mit Anstellen des Induktoriums = 136 dmg.
Ohne „ „ „ = 93 „
Differenz: 43 dmg.

Wenn man bedenkt, daß die früheren Versuche eine Dauer von 90 Minuten aufweisen, während die jetzigen nur eine solche von 75 Minuten besitzen, so würden bei der früheren Versuchsdauer etwa 0,0050 Na_2SO_4 gefunden worden sein. Der etwas zu klein erscheinende Wert ist damit zu erklären, daß bei den früheren Versuchen der am untersten Teile der Ozonröhre befindliche aufgetretene Beschlag mit in Rechnung gezogen wurde, während dies hier in Wegfall kommt.

Jedenfalls sind damit die früher angestellten Versuche bestätigt worden.

Es war zunächst festzustellen, ob bei einer Verdopplung der Versuchsdauer auch eine solche der gefundenen Werte eintritt.

Versuchsdauer = 150 Minuten.

$\frac{n}{2}$ NaCl-Lösungen.

Nähere Angaben	Als Na_2SO_4 in Dezimilligramm bestimmt
Mit Induktorium	213
Ohne „	131
Differenz:	82

Die Tabelle zeigt, daß bei doppelter Zeit auch die doppelte Menge Na_2SO_4 gefunden wurde.

Zur näheren Illustration des Gesagten diene noch folgender Versuch:

Versuchsdauer = 225 Minuten.

$\frac{n}{2}$ NaCl-Lösungen.

Nähere Angaben	Als Na_2SO_4 in Dezimilligramm bestimmt
Mit Induktorium	263
Ohne „	144
Differenz:	119

Auch hier wurde dasselbe Ergebnis erzielt.

Zusammenstellung:

Versuchsdauer in Minuten	Na_2SO_4 in Dezimilligramm
75	43
150	82
225	119

Die erhaltenen Werte entsprechen der Zeitdauer der Versuche.

Weiter war es wichtig, festzustellen, ob bei einer in gewissem Grade vorgenommenen Änderung der Konzentration der Lösung Proportionalität besteht zwischen Substanzmenge, die in die Flamme gelangt, und der Konzentration der benutzten Lösung.

Zunächst wurde, statt der verwandten Halbnormal- eine Normal-Natriumchloridlösung untersucht.

Versuchsdauer = 150 Minuten.

$\frac{n}{1}$ NaCl-Lösung.

I.

Nähere Angaben	Als Na_2SO_4 in Dezimilligramm bestimmt
Mit Induktorium	325
Ohne „	171
Differenz:	154

Es wurde nicht genau die doppelte Menge gefunden, aber doch annähernd.

Versuchsdauer = 75 Minuten.

$\frac{2}{1}$ n NaCl-Lösung.

II.

Nähere Angaben	Als Na_2SO_4 in Dezimilligramm bestimmt
Mit Induktorium	248
Ohne „	118
Differenz:	130

Versuch mit demselben Ergebnis wiederholt.

Bei konzentrierteren Lösungen tritt eine deutliche Abnahme ein.

Um die Versuche zu vervollständigen, wurde noch eine verdünntere Lösung ($\frac{n}{4}$ NaCl) zur Benutzung herangezogen. Um genügend große, einwandfrei bestimmbare Mengen zu bekommen, mußte ich die Versuchsdauer auf 225 Minuten erhöhen.

Versuchsdauer = 225 Minuten.

$\frac{n}{4}$ NaCl-Lösung.

III.

Nähere Angaben	Als Na_2SO_4 in Dezimilligramm bestimmt
Mit Induktorium	156
Ohne „	97
Differenz:	59

Der besseren Übersicht halber seien alle Versuche auf eine Versuchsdauer von 75 Minuten bezogen.

Tabelle 24.

Konzentration der Lösungen	Na_2SO_4 in Dezimilligramm
$^1/_4$ n	20
$^1/_2$ n	43
$^1/_1$ n	77
$^2/_1$ n	130

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wird bei den verdünnten Lösungen bei einer Verstärkung der Konzentration um das Doppelte ungefähr auch die doppelte Menge Substanz zurückgehalten, bei den konzentrierteren dagegen gelangt weniger Salz, als wie erwartet, in die Flamme.

Bei einem Konzentrationsintervall von viertelnormal bis Normallösungen ist Proportionalität vorhanden, dann nicht mehr.

Hier dürfte das spezifische Gewicht der Lösungen die Abweichung bewirken, indem einfach von dem sich immer gleich gebliebenen Gasstrom die spezifisch schwereren Flüssigkeitströpfchen nicht in gleicher Anzahl mitgerissen werden, wie bei verdünnten Lösungen.

Wie aus später erwähnten Versuchen ersichtlich ist, wird die Intensität einer gefärbten Flamme durch Zusatz eines anderen Salzes herabgedrückt. Es lag die Vermutung nahe, daß trotzdem ebensoviele Natriumteilchen in die Flamme gelangen und nur durch eine Art gegenseitiger Dämpfung nicht zum Glühen gelangen.

Um dies näher zu illustrieren, ging ich von folgenden Versuchen aus.

Eine halbnormale Natriumchloridlösung wurde mit einer vierfachnormal-Lösung entsprechenden Menge Ammoniumchlorid versetzt und in üblicher Weise behandelt.

I.

$\frac{n}{2}$ NaCl-Lösung + $\frac{4}{n}$ NH_4Cl.

Versuchsdauer = 75 Minuten.

Nähere Angaben	Als Na_2SO_4 in Dezimilligramm bestimmt
Mit Induktorium	94
Ohne „	64
Differenz:	30

Die Annahme, daß ebensoviel Natrium in die Flamme gelangt, trifft nicht zu. Ohne Chlorammonium hatte die

Differenz 43 Dezimilligramm betragen (s. S. 47). Die Trennung von Natrium und Ammonium ist leicht zu bewirken, da letzteres leicht flüchtig ist.

Es folgen nun einige Versuche, bei denen die Bestimmung der beiden Bestandteile der Lösung unter sich vorgenommen wurde. Zunächst wurde einer halbnormalen Natriumchloridlösung Manganchlorid zugesetzt.

II.

$\frac{n}{2}$ NaCl-Lösung + $\frac{2}{1}$ n $MnCl_2$.
Versuchsdauer = 150 Minuten.

Nähere Angaben	Natrium als Na_2SO_4 in Dezimilligramm	Mangan als Mn_3O_4 in Dezimilligramm	Mangan als $MnSO_4$ in Dezimilligramm
Mit Induktorium	142	161	314
Ohne „	95	102	196
Differenz:	47	59	118

Auch hier wurde weit weniger Natriumsulfat gefunden (statt 82 nur 47). Dies beweist also wieder, daß bei Zusatz anderer Körper eine geringere Menge Natrium in die Flamme gelangt.

Merkwürdig ist andrerseits, wie aus der Tabelle hervorgeht, daß im Vergleich zu der ursprünglichen Lösung viel zu wenig Mangan gefunden wurde. Das Verhältnis, welches 1:4 sein müßte, beträgt nur 1:2,5.

Um dies näher zu erforschen, stellte ich einen ähnlichen Versuch unter Verwendung von Magnesiumchlorid an.

III.

$\frac{1}{2}$ n NaCl-Lösung + $\frac{1}{1}$ n $MgCl_2$.
Versuchsdauer = 150 Minuten.

Nähere Angaben	Natrium als Na_2SO_4 in Dezimilligramm	Magnesium als MgO in Dezimilligramm
Mit Induktorium	149	198
Ohne „	97	130
Differenz:	52	68

Was zunächst das Natrium betrifft, so werden die beiden vorhergehenden Versuche bestätigt. Es gelangt eben tatsächlich weniger Natrium in die Flamme.

Sodann wurde auch hier wieder verhältnismäßig zu wenig Magnesium gefunden (statt 1: 4 wieder 1: 2,4 cr.).

Dies Verhalten läßt eben keine andere Erklärung zu, als daß bei der Zerstäubung selbst eine Absiebung, bezw. Trennung stattfindet, die veranlaßt, daß die Zusammensetzung des erhaltenen Salzstaubes eine andere ist, als die Zusammensetzung der zutropfenden Lösung.

In nachfolgender Tabelle sind die zerstäubten Mengen zusammengestellt, unter Berücksichtigung der spezifischen Gewichte der gebrauchten Lösungen.

Tabelle 25.

Zerstäubte Mengen	Versuchsdauer in Minuten	Natrium als Na_2SO_4 in Dezimilligramm	Spezifisches Gewicht der Lösungen
$\frac{n}{2}$ NaCl	75	43	1,020
„ $+\frac{4}{n}$ NH_4Cl	75	30	1,085
$\frac{n}{2}$ NaCl	150	82	1,020
„ $+\frac{2}{n}$ $MgCl_2$	150	52	1,161
„ $+\frac{2}{n}$ $MnCl_2$	150	47	1,191

Zwischen den zerstäubten Mengen und den spezifischen Gewichten der Lösungen ist eine deutlich erkennbare Beziehung vorhanden.

Die mit Manganchlorid versetzte Natriumchloridlösung mit dem höchsten spezifischen Gewicht verursacht auch hier die größte Erniedrigung der gefundenen Natriummenge.

Es ist unverkennbar, daß die Dichten der zerstäubten Lösungen indirekt einen Einfluß auf die Intensität der gefärbten Flamme ausüben. Daß dies aber nicht der alleinige maßgebende Faktor ist, beweisen nachstende Versuche, die

ich schon hier anführen will, trotzdem sie eigentlich in ein späteres Kapitel gehören.

Es wurden verschiedenartige Lösungen mit genau demselben spezifischen Gewicht hergestellt und auf ihre Intensität geprüft.

So wurde eine $\frac{n}{2}$ NaCl + $\frac{n}{4}$ $BaCl_2$-Lösung mit einer $\frac{n}{2}$ NaCl + qu. s. NH_4Cl-Lösung, später mit einer $\frac{n}{2}$ NaCl + qu. s. $MgCl_2$-Lösung verglichen.

Resultat:

Tabelle 26.

Untersuchte Lösungen	α Ablesungswinkel	I Intensität der Natriumlinie
$\frac{n}{2}$ NaCl + $\frac{1}{4}$ $BaCl_2$	52° 53′	1,7464
„ + $MgCl_2$	50° 7′	1,4321
„ + NH_4Cl	46° 51′	1,1380

Um den Versuch noch weiter auszudehnen, ging ich von einem anderen Salz aus. Ich verglich $\frac{n}{2}$ NaCl + $\frac{n}{2}$ $MnCl_2$-Lösung mit einer $\frac{n}{2}$ NaCl + qu. s. NH_4Cl-Lösung ebenfalls mit übereinstimmender Dichte.

Untersuchte Lösungen	α Ablesungswinkel	I Intensität der Natriumlinie
$\frac{n}{2}$ NaCl + $\frac{n}{2}$ $MnCl_2$	50° 15′	1,4457
$\frac{n}{2}$ NaCl + qu. s. NH_4Cl	48° 3′	1,2377

Die verschiedenen Intensitäten bei gleichem Gehalt an färbenden Salzen und gleichem spezifischen Gewicht zeigen, daß letzteres allein nicht bestimmend ist, daß vielmehr andere Ursachen die Leuchtintensität der Flamme mit beeinträchtigen müssen.

III. Teil.

Einwirkung der Zusätze verschiedener Stoffe auf die Intensität gefärbter Flammen.

Dieser Teil behandelt die Einwirkung des Zusatzes verschiedener Stoffe auf die Intensität gefärbter Flammen.

Zunächst folgen Versuche mit Substanzen, die die Oberflächenspannung beeinträchtigen.

Tannin (1 : 10000),

in einer $\frac{n}{2}$ Natriumchloridlösung enthalten, ergab eine Intensitätsabnahme

	α Ablesungswinkel	I Intensität der Natriumlinie
$\frac{n}{2}$ NaCl	40° 55′	0,751
„ + Tannin	38° 10′	0,618

Tannin (1 : 1000) erzielt fast den gleichen Winkel.

Alkohol.

Eine $\frac{n}{2}$ Natriumchloridlösung wurde mit verschiedenen Mengen Alkohol versetzt.

Tabelle 27.

Lösungen	α	I
$\frac{n}{2}$ NaCl	40° 55′	0,751
„ + 5% Alkohol	40° 56′	0,752
„ + 10% „	41° 2′	0,757
„ + 50% „	40° 57′	0,753

Die geringen Abweichungen der Werte fallen wohl in die Fehlergrenze; jedenfalls kann man annehmen, daß Alkohol die Leuchtstärke der Flamme in ihrer Gesamtheit kaum verändert.

Saponin.

Eine $\frac{n}{2}$ Natriumchloridlösung mit 0,2 % Saponin versetzt, drückt die Intensität der Natriumflamme bedeutend herunter.

	α Ablesungswinkel	I Intensität der Natriumlinie
$\frac{n}{2}$ NaCl	40° 55′	0,751
„ + 0,2 % Sap.	37° 53′	0,605

Glyzerin.

In 10 %iger Lösung in der halbnormalen Natriumchloridlösung enthalten

	α Ablesungswinkel	I Intensität der Natriumlinie
$\frac{n}{2}$ NaCl	40° 55′	0,751
„ + 10 % Glyz.	37° 3′	0,570

Glyzerin in obiger, verhältnismäßig geringer, Konzentration beeinträchtigt die Leuchtstärke in nicht unerheblichem Maße.

Diese Versuche lassen sich auch mit den Winkelzerstäubern anstellen. Zu diesem Zwecke wurden zwei 5 %ige Natriumchloridlösungen, von denen die eine Spuren von Saponin enthielt, miteinander verglichen. Es zeigte sich sofort, daß die saponinhaltige Lösung an Helligkeit der anderen beträchtlich nachstand.

Dieselben Resultate wurden durch Tannin und Glyzerin, wie schon erwähnt worden war, erzielt.

Obgleich durch das Vorige der Einfluß physikalischer Größen auf die Intensität der Flamme festgestellt war, für den Fall, daß man die Zusammensetzung der Lösung durch

Zusätze irgend welcher Art veränderte, so beweisen doch eine andere Reihe von Versuchen, daß auch chemische Einflüsse die Leuchtintensität beeinträchtigen.

Zunächst soll die Wirkung des Säurerestes verschiedener Salze auf die Leuchtstärke einer Natriumflamme näher behandelt werden.

Wirkung verschiedener Anionen von Magnesiumsalzen auf die Intensität einer $\frac{n}{2}$-Natriumchloridlösung.

Tabelle 28.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität	Differenz gegen eine $\frac{n}{2}$-Natriumchloridlösung
—	40° 55′	0,751	—
$^1/_2$ $MgCl_2$	37° 59′	0,610	0,141
$^1/_1$ $MgCl_2$	33° 58′	0,454	0,297
$^1/_2$ $Mg(NO_3)_2$	39° 7′	0,661	0,090
$^1/_1$ $Mg(NO_3)_2$	36° 1′	0,529	0,222

Die Wirkung der Nitrate reicht nicht an die der Chloride heran; dies dürfte mit dem im Nitrat vorhandenen Sauerstoff zusammenhängen.

Tabelle 29.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der Natriumlinie	Differenz gegen die reine Natriumlinie
—	40° 55′	0,751	—
$^1/_2$ $Mg(NO_3)_2$	39° 7′	0,661	0,090
$^1/_2$ $MgSO_4$	38° 17′	0,623	0,128
$^1/_2$ $MgCl_2$	37° 59′	0,610	0,141
$^1/_2$ $Mg(CH_3COO)_2$	37° 31′	0,590	0,162

Das Nitrat verursacht wieder die geringste Erniedrigung, das Acetat die größte.

Tabelle 30.

Von einer $\frac{n}{2}$-Natriumsulfatlösung ausgegangen.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der Natriumlinie	Differenz gegen die reine Natriumlinie
—	43° 44′	0,915	—
$^1/_1$ $MgSO_4$	34° 34′	0,475	0,441
$^1/_1$ $MgCl_2$	30° 58′	0,360	0,555

Das Chlorid besitzt einen intensiveren Einfluß auf die Leuchtstärke, als das Sulfat.

Einfluß des Säurerestes eines Ammoniumsalzes auf die Intensität einer $\frac{n}{2}$ Natriumchloridlösung.

Tabelle 31.

Zusatz pro Liter	Ablesungs-winkel	Intensität der Natriumlinie	Differenz gegen die reine Natriumlinie
—	40° 55′	0,757	—
$^1/_1$ NH_4Cl	39° 00′	0,656	0,095
$^1/_1$ $(NH_4)_2SO_4$	38° 41′	0,641	0,110
$^1/_1$ NH_4CH_3COO	38° 2′	0,612	0,139
$^1/_1$ NH_4NO_3	37° 29′	0,588	0,163

Hier tritt der umgekehrte Fall ein. Ammoniumnitrat bewirkt die größte Abnahme.

Wirkung eines sauerstofffreien Salzes auf die Intensität einer sauerstoffhaltigen, bezw. sauerstofffreien Natriumlösung.

Die nachstehende Tabelle zeigt, daß bei Einwirkung eines sauerstofffreien Zusatzes auf eine gleichfalls sauerstofffreie Natriumlösung die größte Intensitätsabnahme auftritt.

Tabelle 32.

Untersuchtes Natriumsalz	Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der Natriumlinie	Differenz gegen die reine Natriumlinie
	—	44° 1′	0,934	—
$\frac{n}{2}$ $NaNO_3$	$^1/_1$ NH_4Cl	40° 49′	0,746	0,187
	$^1/_2$ $MgCl_2$	40° 5′	0,708	0,225
	—	40° 55′	0,751	—
$\frac{n}{2}$ NaCl	$^1/_1$ NH_4Cl	39° 1′	0,657	0,094
	$^1/_2$ $MgCl_2$	37° 59′	0,610	0,141

Bei den bisherigen Versuchen wurde die Wirkung des Säurerestes auf die Leuchtintensität der Flamme beobachtet. Im Anschluß daran war die Einwirkung von Zusätzen, die aus gleichen Anionen, aber verschiedenen Kationen bestanden, auf die Leuchtstärke der Flamme festzustellen.

Zunächst wurden molekulare Mengen zugesetzt.

Bestimmung der Intensität einer $\frac{n}{2}$ Natriumchloridlösung bei Zusatz molekularer Mengen anderer Chloride.

Tabelle 33.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der Natriumlinie	Differenz gegen die reine Natriumlinie
—	40° 55′	0,751	—
$^1/_1$ NH_4Cl	39° 1′	0,656	0,095
$^1/_1$ LiCl	38° 54′	0,651	0,100
$^1/_1$ $CaCl_2$	37° 00′	0,568	0,183
$^1/_1$ $MgCl_2$	33° 58′	0,454	0,297

Auch an dieser Stelle ruft Magnesiumchlorid die größte Abnahme an Leuchtkraft der Flamme hervor.

Um die Wertigkeit der Elemente mit in Betracht zu ziehen, wurden der Natriumchloridlösung äquivalente Mengen zugesetzt.

Bestimmung der Intensität einer $\frac{n}{2}$-Natriumchloridlösung bei Zusatz äquivalenter Mengen anderer Chloride.

Tabelle 34.

$\frac{n}{2}$ NaCl = 40° 55′ — 0,751 — 1,020.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der Natriumlinie	Spez. Gewicht der Lösungen
$^1/_1$ NH_4Cl	39° 1′	0,657	1,032
$^1/_1$ LiCl	38° 54′	0,651	1,043
$^1/_1$ KCl	38° 16′	0,622	1,060
$^1/_2$ $CaCl_2$	38° 12′	0,619	1,062
$^1/_2$ $MgCl_2$	37° 59′	0,610	1,052
$^1/_3$ $AlCl_3$	37° 56′	0,607	1,060
$^1/_3$ $FeCl_3$	37° 19′	0,581	1,065
$^1/_2$ $CoCl_2$	37° 3′	0,570	1,073
$^1/_2$ $MnCl_2$	36° 34′	0,550	1,072
$^1/_2$ $NiCl_2$	36° 22′	0,542	1,073
$^1/_2$ $SrCl_2$	36° 9′	0,534	1,088
$^1/_2$ $BaCl_2$	35° 26′	0,506	1,110
$^1/_4$ TCl_4	34° 46′	0,482	1,112

Bis auf einige Abweichungen stimmt die Reihe der Intensitäten mit den spezifischen Gewichten überein. Einen größeren Unterschied weist das Magnesium auf. Auch Mangan steht etwas außerhalb der Reihenfolge. Es ist augenscheinlich, daß den Dichten der zerstäubten Lösungen eine gewisse Einwirkung auf die Intensität der Flamme nicht abzusprechen ist.

Andrerseits mit den Atomgewichten der betreffenden Elemente verglichen, treten ebenfalls Analogien auf. Von den Metallen steht Lithium mit kleinstem Atomgewicht an erster, Thor mit dem höchsten Atomgewicht an letzter Stelle.

Es seien hier noch einige Versuche erwähnt, die die Einwirkungen von verschiedenen Zusätzen auf eine $\frac{n}{2}$-Natriumchloridlösung behandeln.

Bestimmung der Intensität einer $\frac{n}{2}$-Natriumchloridlösung beim Hinzufügen äquivalenter Mengen anderer Zusätze.

Tabelle 35.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der Natriumlinie	Differenz gegen die reine Natriumlinie
—	40° 55′	0,751	—
$^1/_1$ NH_3	40° 50′	0,747	0,004
$^1/_1$ KOH	40° 3′	0,707	0,045
$^1/_1$ NH_4Cl	39° 1′	0,657	0,095
$^1/_1$ KCl	38° 16′	0,622	0,129
$^1/_1$ HCl	38° 1′	0,611	0,140

Ammoniak ruft so gut wie keine Abnahme der Intensität hervor, ziemlich beträchtlich aber Salzsäure.

Letztere, zu 50 % in der Natriumlösung enthalten, verursacht eine noch größere Erniedrigung.

	α Ablesungswinkel	Intensität der Natriumlinie
$\frac{n}{2}$ NaCl	40° 55′	0,751
„ + 50 % HCl	30° 19′	0,341

Eine halbnormale Natriumchloridlösung, mit einer $\frac{n}{2}$ Natriumhydroxydlösung verglichen, ergab eine Intensitätszunahme der letzteren

	α Ablesungswinkel	$\overline{I}$ Intensität der Natriumlinie
$\frac{n}{2}$ NaCl	40° 55′	0,751
$\frac{n}{2}$ NaOH	44° 4′	0,937

Natriumhydroxyd übertrifft also noch das Nitrat, welches bisher die höchste Stelle einnahm.

Es wurde nun die Einwirkung von Salpetersäure im Vergleich zu Salzsäure auf die dazugehörigen Salze untersucht.

	α Ablesungswinkel	I Intensität der Natriumlinie
$\frac{n}{2}$ $NaNO_3$	44° 1′	0,934
„ + $^1/_1$ HNO_3	41° 59′	0,809

Der Unterschied ist nicht so bedeutend als bei $\frac{n}{2}$ NaCl + $^1/_1$ HCl.

Analog dem Natrium wurden die letzten Versuche mit einem Erdalkali, dem Calcium, wiederholt.

	α Ablesungswinkel	I Intensität der Natriumlinie
1. $\frac{n}{1}$ $CaCl_2$	39° 43′	0,690
„ + $^1/_2$ HCl	38° 14′	0,621

Die Differenz ist hier weniger groß, als bei Natrium.

	α Ablesungswinkel	I Intensität der Natriumlinie
2. $\frac{n}{1}$ $Ca(NO_3)_2$	37° 1′	0,604
„ + $^1/_2$ HNO_3	36° 21′	0,542

Auch hier wirkt Salzsäure wieder mehr erniedrigend als Salpetersäure.

Es war nun festzustellen, in welchem Grade die Intensität einer Flamme bei wechselndem Gehalt der Lösung an Substanzmengen beeinträchtigt wird.

Benutzt wurde eine $\frac{n}{1}$ Natriumchloridlösung, die mit wechselnden Mengen von Ammonium- und Magnesiumchlorid behandelt wurde.

Bestimmung der Intensität einer $\frac{n}{2}$-Natriumchloridlösung bei Zusatz anderer Chloride in verschiedenen Konzentrationen.

Tabelle 36.

$\frac{n}{2}$ NaCl — 40° 55′ — 0,751.

Zusatz pro Liter	Ammoniumchlorid		Magnesiumchlorid	
	α	I	α	I
$\frac{n}{2}$	40° 1′	0,705	37° 59′	0,609
$^3/_4$ n	—	—	35° 41′	0,516
$\frac{n}{1}$	39° 00′	0,656	33° 58′	0,454
$\frac{2}{n}$	36° 56′	0,565	29° 56′	0,332
$\frac{3}{n}$	35° 23′	0,504	—	—
$\frac{4}{n}$	34° 2′	0,456	20° 55′	0,146

Magnesiumsalz hat hier die gleiche Wirkung wie in den vorigen Tabellen.

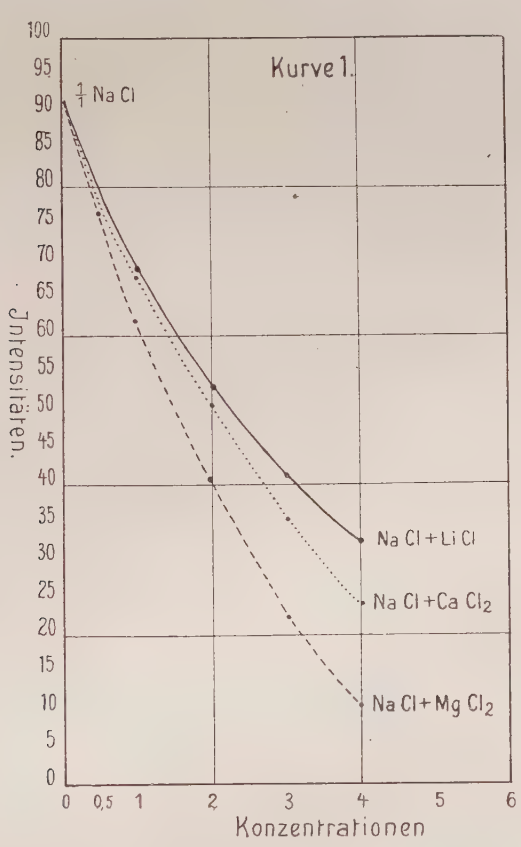
Bestimmung der Intensität einer $\frac{n}{1}$ Natriumchloridlösung bei Zusatz anderer Chloride in verschiedenen Konzentrationen.

Tabelle 37.

$\frac{n}{1}$ NaCl = 43° 42′ — 0,913.

Zusatz pro Liter	Lithiumchlorid		Calciumchlorid		Magnesiumchlorid	
	α	I	α	I	α	I
$\frac{n}{2}$	—	—	—	—	41° 12′	0,766
$\frac{n}{1}$	39° 46′	0,693	39° 38′	0,686	38° 11′	0,619
$\frac{2}{n}$	36° 1′	0,528	35° 31′	0,509	32° 30′	0,406
$\frac{3}{n}$	32° 49′	0,416	30° 49′	0,356	25° 24′	0,225
$\frac{4}{n}$	29° 47′	0,328	26° 2′	0,239	18° 12′	0,108

Aus der Tabelle, sowie aus dem beigefügten Kurvenbild ist deutlich erkennbar, daß Magnesium die größte Erniedrigung der Leuchtintensität erzielt. Lithium besitzt eine weit geringere Wirkung.



Einige mit den Winkelzerstäubern vorgenommene Versuche seien noch erwähnt.

Chlorammoniumlösung für sich zerstäubt, gab eine absolut farblose Flamme. Als Zusatz zu einer Natriumchloridlösung verwandt, drückte es die Leuchtfähigkeit der Flamme bedeutend herab.

Magnesiumchloridlösung allein zerstäubt, lieferte auch eine farblose Flamme, als Zusatz jedoch verminderte sie die Intensität der Natriumflamme erheblich.

Im Gegensatz zu Natrium wurde bei folgenden Versuchen die Intensität einer Calciumflamme bei Zusatz verschiedener Stoffe bestimmt.

Zur Beobachtung gelangte die grüne Calciumlinie.

Zunächst wurden Natriumsalze einer $\frac{n}{1}$ Calciumchloridlösung zugesetzt.

In erster Linie war wieder der Einfluß des Säurerestes auf die Leuchtintensität der Flamme festzustellen.

Einfluß des Säurerestes einer $\frac{n}{1}$ Natriumlösung auf die Intensität einer $\frac{n}{1}$ Calciumchloridlösung.

Tabelle 38.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der Calciumlinie	Differenz gegen die reine Calciumlinie
–	39° 43′	0,690	—
$^1/_1$ NaCl	38° 26′	0,630	0,060
$^1/_1$ $NaCH_3COO$	37° 52′	0,605	0,085
$^1/_1$ $NaNO_3$	37° 47′	0,601	0,089

Es fällt sofort auf, daß das sauerstoffreichste Salz ($NaNO_3$) die Intensität der Flamme am weitesten herabdrückt. Der Sauerstoff verbindet sich eben zum Teil mit dem Calcium zu Calciumoxyd und dieses ist ja bekanntlich in bezug auf Leuchtfähigkeit so gut wie wirkungslos. Andrerseits wirkt mehr gebildetes Calciumchlorid günstiger auf die Intensität der Flamme.

Einfluß des Säurerestes eines Lithiumsalzes auf die Intensität einer $\frac{n}{1}$ Calciumchloridlösung.

In nachstehender Tabelle wurde dieselbe Reihenfolge, wie bei den Natriumsalzen erzielt.

Tabelle 39.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der Calciumlinie	Differenz gegen die reine Calciumlinie
—	39° 43′	0,690	—
$^1/_1$ LiCl	37° 1′	0,569	0,122
$^1/_1$ $LiCH_3COO$	36° 35′	0,551	0,139
$^1/_1$ $LiNO_3$	36° 29′	0,547	0,143

Die beiden Tabellen unter sich verglichen, vermindert Lithium die Leuchtkraft der Flamme mehr als Natrium.

Einfluß des Säurerestes einer $\frac{n}{2}$-Magnesiumlösung auf die Intensität einer $\frac{n}{1}$-Calciumchloridlösung.

Tabelle 40.

Zusatz pro Liter	Ablesungswinkel	Intensität der Calciumlinie	Differenz gegen die reine Calciumlinie
—	39° 43′	0,690	—
$^1/_2$ $Mg(NO_3)_2$	35° 55′	0,525	0,165
$^1/_2$ $MgCl_2$	34° 21′	0,467	0,223
$^1/_2$ $Mg(CH_3COO)_2$	33° 44′	0,446	0,244

Auffallender Weise hat sich hier die Reihenfolge verschoben. Das Nitrat verursacht die kleinste Intensitätsabnahme. Das gebildete Magnesiumoxyd hat auf die Leuchtkraft keinen Einfluß. Aus diesem Grunde ist es zu erklären, daß Magnesiumsalz die Flammenintensität am meisten herabdrückt.

Die nächsten Versuche behandeln die Einwirkung wechselnder Mengen ein und desselben Salzes auf die Intensität der Calciumlinie.

Bestimmung der Intensität einer $\frac{n}{1}$ Calciumchloridlösung bei Zusatz anderer Chloride.

Tabelle 41.

Konzentration des Zusatzes pro Liter	Natriumchlorid		Lithiumchlorid		Magnesiumchlorid	
	α	I	α	I	α	I
$\frac{n}{2}$	—	—	—	—	36° 54′	0,564
$\frac{n}{1}$	35° 50′	0,521	36° 26′	0,545	32° 47′	0,415
$\frac{2}{n}$	31° 59′	0,387	33° 00′	0,422	25° 33′	0,229
$\frac{3}{n}$	27° 34′	0,273	30° 22′	0,343	20° 5′	0,134
$\frac{4}{n}$	23° 10′	0,183	28° 34′	0,296	—	—

Aus den angeführten Tabellen sowohl als auch aus den Kurvenbildern geht hervor, daß keine Proportionalität zwischen Zunahme der Salzkonzentration und Abnahme der Intensität, besteht, sondern daß mit wachsender Konzentration die Intensität immer mehr abnimmt. Dies trifft auch für die früher geschilderten Versuche (S. 62) mit Natriumlösungen zu.

Die Reihenfolge der Beeinflussung ist bei den Calciumsalzen:

Lithium — Natrium — Magnesium,

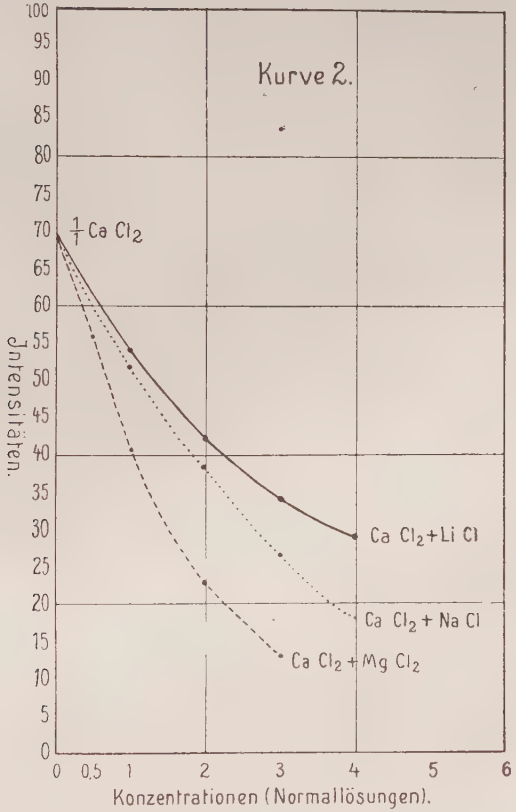
bei den Natriumsalzen:

Lithium — Calcium — Magnesium.

Magnesium besitzt den stärksten Effekt, die Kurve ist am steilsten.

Da bei den bisherigen Versuchen verschiedentlich beobachtet wurde, daß der Sauerstoff die Lichtintensität erhöht, zerstäubte ich eine 10% Wasserstoffsuperoxyd enthaltende $\frac{n}{2}$ Natriumchloridlösung und verglich ihre Intensität mit der einer reinen Natriumchloridlösung. Der auf diese Weise zugeführte Sauerstoff ist aber, wie es scheint, wirkungslos, er muß demnach in Salzform vorhanden sein.

	α Ablesungswinkel	I Intensität der Natriumlinie
$\frac{n}{2}$ NaCl	40° 55′	0,751
„ (in 10% H_2O_2)	40° 45′	0,742



Die geringe Differenz von 10 Minuten dürfte sich wohl nicht über die Fehlergrenze hinaus erstrecken. Trotzdem wurde der Versuch, und zwar mit einer möglichst konzentrierten (20 Gewichtsprozente), mittels Perhydrol hergestellten, Wasserstoffsuperoxydlösung wiederholt.

	α Ablesungswinkel	I Intensität der Natriumlinie
$\frac{n}{2}$ NaCl	40° 55′	0,751
$\frac{n}{2}$ (in 20% H_2O_2)	40° 59′	0,755

Der kaum nennenswerte Unterschied kommt nicht in Betracht.

Da auf diesem Wege kein Resultat erhalten wurde, benutzte ich eine andere Möglichkeit, die Flamme sauerstoffreicher zu machen.

Die Intensitäten zweier halbnormaler Natriumchloridlösungen, von denen die eine mit einer entsprechenden Menge Magnesiumchlorid, die andere mit Magnesiumchlorat versetzt worden war, wurden bestimmt.

	α Ablesungswinkel	I Intensität der Natriumlinie
$\frac{n}{2}$ NaCl + $^1/_2$ $MgCl_2$	37° 59′	0,609
„ + $^1/_2$ $MgClO_3$ + 6 H_2O	38° 38′	0,639

Hier bewirkt der Sauerstoff eine Intensitätserhöhung.

Calciumchlorat, in derselben Weise verwendet, lieferte ein ähnliches Ergebnis.

	Ablesungswinkel	Intensität der Natriumlinie
$\frac{n}{2}$ NaCl + $\frac{n}{2}$ $CaCl_2$	38° 12′	0,619
„ + $\frac{n}{2}$ $Ca(ClO_3)_2$ + 2 H_2O	38° 52′	0,649

Der Sauerstoff muß demnach, wie schon erwähnt, in Salzform vorhanden sein, wenn eine Intensitätserhöhung erfolgen soll.

Man konnte annehmen, daß die durch zugesetzte Stoffe bewirkte Beeinträchtigung der Flamme durch irgendwelche Strahlenabsorptionen hervorgerufen wird.

Um dies näher festzustellen, wählte ich folgende Versuchsanordnung:

Der Natriumflamme wurde eine zweite Flamme vorgeschaltet, in die mittels des chemischen Zerstäubers Wasserstoff eingeführt wurde.

Die Leuchtstärke der Flamme blieb unverändert.

Magnesium- sowie Calciumlösung, in der eingeschalteten Flamme zerstäubt, ergaben gleiche Resultate.

Tabelle 42.

Zerstäubte Lösungen	Ablesungswinkel	Intensität
$\frac{n}{2}$ NaCl	40° 55′	0,751
„ + Mg-Staub	40° 52′	0,749
„ + Ca-Staub	40° 57′	0,753

Die Abweichungen sind unwesentlich. Irgendwelche Beeinflussung durch Strahlenabsorption liegt also nicht vor.

IV. Teil.

Leitfähigkeit gefärbter Flammen.

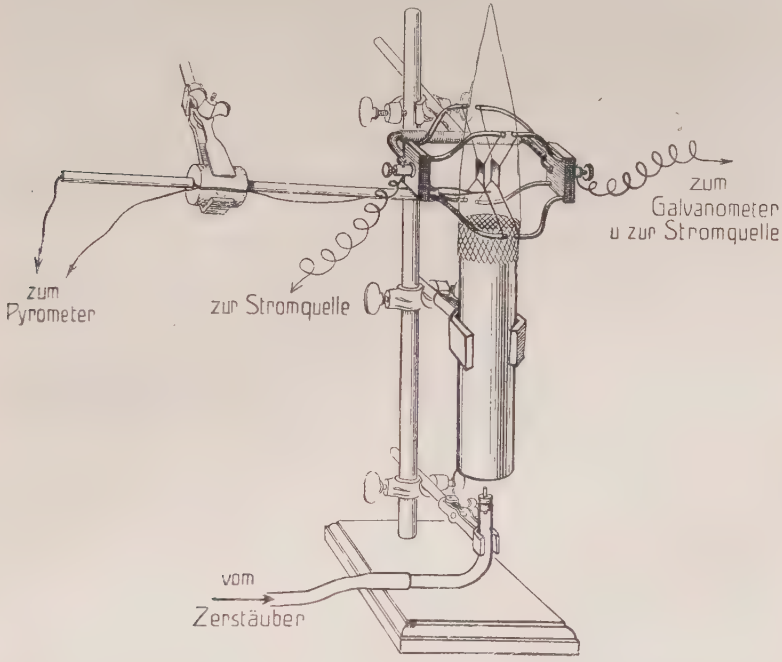
Unter Berücksichtigung der Versuche von Arrhenius und seiner Angaben über die Leitfähigkeit gefärbter Flammen, wurde nachstehend die Frage behandelt: wird die Leitfähigkeit einer Flamme, der man ein zerstäubtes Salz zuführt, wesentlich erhöht, und wie groß ist in diesem Falle die Erhöhung?

Zu diesem Zwecke wurde ein Apparat zusammengestellt, welcher im wesentlichen mit dem von Arrhenius beschriebenen aber nicht abgebildeten übereinstimmen dürfte.

Wie beifolgende Skizze zeigt, besteht er der Hauptsache nach aus zwei vierarmigen Teilen. An den Enden von je vier nach einer Seite gebogenen Zuleitungsdrähten sind zwei Platinbleche mittels Platindrähten eingespannt und zwar möglichst straff, da später beim Erhitzen eine geringe Ausdehnung derselben stattfindet, wobei sie sich etwas auswölben. Die Platinbleche sind etwa 6 mm voneinander entfernt und besitzen eine Größe von 18×18 mm, eine Dicke von 0,02 mm. Die Platindrähte haben einen Durchmesser von 0,2 mm. An der Rückseite der beiden oben beschriebenen Teile befindet sich je eine Klemmschraube zur Aufnahme des Leitungsdrahtes. Die Teile selbst sind zur Isolierung durch einen Glasstab verbunden, der mit Rücksicht auf die hohe Temperatur mit Asbestpapier umwickelt war. Die Arme durften sich nicht berühren und standen sich genau gegenüber.

Als Flamme benutzte ich die zu allen bisherigen Versuchen genommene. Die Lage der Bleche in der Flamme

war eine derartige, daß sich ihre unteren Ränder etwa 3—4 cm über dem Netz befanden, und vollständig von der Flamme umhüllt waren. Die Versuchsanordnung wurde aus dem Grunde gewählt, um von Hin- und Herschwankungen der Flamme möglichst unabhängig zu sein. In den Stromkreis wurde noch ein Stromunterbrecher eingefügt.



Figur 4.

Als Stromquelle wurde ein konstantes Element (Trockenelement) benutzt, das öfters mit dem Normal-Weston-Element kontrolliert wurde; zunächst versuchte ich mit Wechselströmen und Telephon zum Ziele zu gelangen. Aber trotz Einschaltung großer Widerstände — selbst destillierten Wassers — konnte auf der Meßbrücke kein Minimum erhalten werden.

Die Leitfähigkeit der Flamme war viel zu gering, um auf diese Weise festgestellt zu werden.

Ein eingeschaltetes gewöhnliches Galvanometer war auch

nicht empfindlich genug, um Schwankungen deutlich anzugeben. Daher mußte ein Spiegelgalvanometer verwendet werden.

Die Ausschläge sind den Stromstärken proportional. Der Einfachheit halber sollen bei den Versuchen immer nur die Ausschläge angegeben werden.

Einige rohe Versuche bewiesen, daß die Ausschläge genügend groß waren, um noch ganz minimale Leitfähigkeiten nachzuweisen.

Zu erwähnen ist noch, daß zum Zerstäuben der Salzlösungen die ganze bisher stets gebrauchte Apparatur benutzt und auch dieselben Versuchsbedingungen innegehalten wurden.

Eine Natriumlösung rief einen bedeutenden Ausschlag hervor, während eine Magnesiumlösung im Vergleich dazu einen verschwindend kleinen Ausschlag bewirkte. Fügte ich aber der letzteren Lösung etwas Natriumchlorid zu, so wurde der Ausschlag sofort größer. Dieser Umstand beweist also, daß Natriumsalze die Flamme in größerem Maße leitfähiger machen, als Magnesiumsalze.

Gleichzeitig brachte ich ein Pyrometer an und zwar, wie aus der Figur ersichtlich, so, daß die Spitze noch unter die Bleche, etwa 2 cm über dem Netz, zu stehen kam. Dieses wurde ebenfalls aus dem Grunde vorgenommen, weil an dieser Stelle die Flamme am ruhigsten brannte. Trotz häufiger Ablesungen bei allen Versuchen wurde jedoch keine Gesetzmäßigkeit im Steigen und Fallen beobachtet. Auftretende bedeutende Schwankungen lagen bald nach dieser, bald nach jener Richtung.

Die Temperaturunterschiede der Flamme, welche durch Einführen von Salzstaub sich bemerkbar machten, sind auf diesem Wege nicht feststellbar und können jedenfalls nicht bedeutend sein.

Sowie der Stromkreis geschlossen wurde, erfolgte eine Einstellung, die sich allerdings nach längerem Brennen insofern änderte, als sie etwas nach rechts verschoben wurde. Dies war wohl damit zu begründen, daß das Gestell durch

die Flamme selbst sehr heiß wurde und auf diese Weise der Unterschied erfolgte, denn um genau denselben Betrag änderte sich auch die Einstellung der Leitfähigkeit der farblosen Flamme. Um von diesen Fehlern unabhängig zu sein, brauchte ich nur vor und nach jedem Versuch die Leitfähigkeit der farblosen Flamme zu bestimmen. Sollte diese sich jedoch während der kurzen Versuchszeit wirklich geändert haben, so war nur das Mittel beider Ablesungen zu nehmen und in Rechnung zu setzen. Auf diese Weise wurden Fehler vermieden.

Folgenden Versuchen wurde eine $^1/_1$ n-Natriumchloridlösung zugrunde gelegt, um die Leitfähigkeit der Natriumflamme bei Zusatz fremder Salze zu prüfen.

Auch hier wurden erst alle zu einer Versuchsreihe gehörigen Lösungen hergestellt, um sie möglichst nacheinander zu behandeln.

Einwirkung von Lithiumchlorid in verschiedenen Konzentrationen auf die Leitfähigkeit einer mit $\frac{n}{1}$-Natriumchloridlösung gespeisten Flamme.

Tabelle 43.

Nulleinstellung = 241 mm.
Leitfähigkeit der reinen Flamme = 55 mm.
„ $+ \frac{n}{1}$ NaCl-Lösung = 112 mm.

Zusätze	Bewirkte Ausschläge in mm der Skala
$\frac{n}{2}$ LiCl	95
$\frac{n}{1}$ LiCl	86
$\frac{2}{n}$ LiCl	79
$\frac{3}{n}$ LiCl	73
$\frac{4}{n}$ LiCl	70

Die Tabelle läßt erkennen, daß die Leitfähigkeit der Flamme durch das zugefügte Salz zuerst erheblich, später geringer beeinträchtigt wird.

Einwirkung von Magnesiumsalz in verschiedenen Konzentrationen auf die Leitfähigkeit einer mit $\frac{n}{1}$-Natriumchloridlösung gespeisten Flamme.

Tabelle 44.

Nulleinstellung = 241 mm.
Leitfähigkeit der reinen Flamme = 55 mm.
„ + $\frac{n}{1}$ NaCl-Lösung = 112 mm.

Zusätze	Bewirkte Ausschläge in mm der Skala
$\frac{n}{2}$ $MgCl_2$	90
$\frac{n}{1}$ $MgCl_2$	69
$\frac{2}{n}$ $MgCl_2$	50
$\frac{3}{n}$ $MgCl_2$	29
$\frac{4}{n}$ $MgCl_2$	18

Auch hier ist eine ständige und dazu weit größere Abnahme zu beobachten. Magnesium beeinträchtigt also die Leitfähigkeit der Flamme weit mehr als Lithium.

Einwirkung von Calciumsalz in verschiedenen Konzentrationen auf die Leitfähigkeit einer mit $\frac{n}{1}$-Natriumchloridlösung gespeisten Flamme.

Tabelle 45.

Nulleinstellung = 241 mm.
Leitfähigkeit der reinen Flamme = 56 mm.
„ einer $\frac{n}{1}$ NaCl-Lösung = 112 mm.

Zusätze	Bewirkte Ausschläge in mm der Skala
$\frac{n}{2}$ $CaCl_2$	85
$\frac{n}{1}$ $CaCl_2$	65
$\frac{2}{n}$ $CaCl_2$	55
$\frac{3}{n}$ $CaCl_2$	50

Es ist eine weniger starke Abnahme zu konstatieren.

Vergleicht man die drei Tabellen, so ist augenscheinlich, daß sie mit den Konzentrationstabellen (Intensität) in bezug auf Reihenfolge übereinstimmen.

Entsprechend den früher geschilderten Versuchen ging ich wieder von einem Erdalkali (Calcium) aus, verschiedene andere Salze zufügend.

Einwirkung von Natriumsalz auf die Leitfähigkeit einer mit $\frac{n}{1}$-Calciumchloridlösung gespeisten Flamme.

Tabelle 46.

Nulleinstellung = 241 mm.

Leitfähigkeit der reinen Flamme = 55 mm.

„ einer $\frac{n}{1}$ Calciumchloridlösung = 13 mm.

Zusätze	Bewirkte Ausschläge in mm der Skala
$\frac{n}{2}$ NaCl	50
$\frac{n}{1}$ NaCl	63
$\frac{2}{n}$ NaCl	68
$\frac{3}{n}$ NaCl	70

Man erkennt deutlich, daß die Leitfähigkeit der Calciumchloridflamme bedeutend kleiner ist, als die der Natriumflamme. Sodann erhellt aus diesen Versuchen, daß Natriumzusatz die Leitfähigkeit der Calciumflamme wesentlich erhöht, — was ja auch auf Grund der früheren Versuche zu erwarten war.

Einwirkung von Magnesiumsalz auf die Leitfähigkeit einer mit $\frac{n}{1}$-Calciumchloridlösung gespeisten Flamme.

Tabelle 47.

Nulleinstellung = 242 mm.
Leitfähigkeit der reinen Flamme = 57 mm.
„ einer $\frac{n}{1}$ Calciumchloridlösung: = 20 mm.

Zusätze	Bewirkte Ausschläge in mm der Skala
$\frac{n}{2}$ $MgCl_2$	12
$\frac{n}{1}$ $MgCl_2$	11
$\frac{2}{n}$ $MgCl_2$	10
$\frac{3}{n}$ $MgCl_2$	7
$\frac{4}{n}$ $MgCl_2$	3

Die Tabelle bringt zum Ausdruck, daß das Magnesiumsalz je nach seiner Konzentration die Leitfähigkeit der Calciumflamme beeinträchtigt. Der erste Zusatz bewirkte eine größere, später geringere und zuletzt wieder eine steigende Abnahme.

Einwirkung von Lithiumsalz von verschiedenen Konzentrationen auf die Leitfähigkeit einer mit $\frac{n}{1}$-Calciumchloridlösung gespeisten Flamme.

Tabelle 48.

Nulleinstellung = 242 mm.
Leitfähigkeit der reinen Flamme = 52 mm.
„ einer $\frac{n}{1}$-Calciumchloridlösung = 20 mm.

Zusätze pro Liter	Bewirkte Ausschläge in mm der Skala
$\frac{n}{2}$ LiCl	6
$\frac{n}{1}$ LiCl	6
$\frac{2}{n}$ LiCl	7
$\frac{3}{n}$ LiCl	11
$\frac{4}{n}$ LiCl	16

Hier ist zuerst eine größere Abnahme, später eine stetige Steigerung zu beobachten. Eine größere Lithiummenge erhöht, wenn auch im geringen Maße, die Leitfähigkeit der Flamme.

Die drei Tabellen, unter sich verglichen, lassen erkennen, daß Lithium wieder in der Mitte, Magnesium aber an letzter Stelle zu stehen kommt.

Da die angeführten Werte jedoch nur relative sind, ist es wichtig und unbedingt notwendig, die Resultate von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu betrachten.

Um genügend konstante und variable Spannungen zur Verfügung zu haben, wurden 5 Trockenelemente zu den Versuchen herangezogen. Zunächst wurden diese mit einem Wheatstoneschen Normalelement verglichen. Die Stromstärken der einzelnen wiesen kleine Differenzen auf. Selbstverständlich war von Zeit zu Zeit eine Nachprüfung vorzunehmen.

Das Normalelement besaß 1,0189 Volt. Die Spannung mehrerer hintereinander geschalteter Elemente ergibt sich durch einfache Rechnung, wenn man die elektromotorischen Kräfte der einzelnen Elemente kennt. Um Irrtümern vorzubeugen, wurden die Elemente numneriert. Es ergab sich:

Elemente	Volt
Nr. 1	1,417
„ 2	1,456
„ 3	1,529
„ 4	1,543
„ 5	1,496

Spannung der verschiedenen Elemente.

1 Element	(Nr. 1)	=	1,417 Volt
2 Elemente	(Nr. 1 und 2)	=	2,873 „
3 „	(Nr. 1, 2 und 3)	=	4,402 „
4 „	(Nr. 1, 2, 3 und 4)	=	5,945 „
5 „	(Nr. 1, 2, 3, 4 und 5)	=	7,441 „

Da die Flamme an sich Leitfähigkeit zeigte, so mußte zunächst diese bestimmt werden.

Leitfähigkeit der farblosen Flamme beim Einschalten mehrerer Elemente.

Eingeschaltete Elemente	Ausschläge in mm der Skala
1 (Nr. I)	20
2 (Nr. I und II)	24
3 (Nr. I—III)	27,5
4 (Nr. I—IV)	30
5 (Nr. I—V)	32

Obige Leitfähigkeiten sind bei jedem Versuch von den entsprechenden Ausschlägen der leuchtenden Flamme in Abzug zu bringen.

Den früheren Versuchen entsprechend, wurde auch hier zunächst der Einfluß des Säurerestes auf die Leitfähigkeit der Flamme festgestellt. Und zwar wurden die Endglieder einer Salzreihe (Leuchtintensitätsreihen) untersucht.

Es war der Nachweis zu führen, ob ein Salz, welches der Flamme eine erhöhte Leuchtintensität verlieh, auch die Leitfähigkeit derselben vergrößerte.

Einfluß des Säurerestes auf die Leitfähigkeit einer Flamme.

Jeder Versuch wurde so geleitet, daß die Ausschläge abgelesen wurden, die bei Einschaltung von einem Element (1), von 3 (1—3) und 5 (1—5) Elementen auftraten. Die übrigen Versuchsbedingungen waren dieselben geblieben.

Begonnen wurde mit einer $\frac{n}{2}$-Natriumchloridlösung und $\frac{n}{2}$-Natriumnitratlösung.

Tabelle 49.

Zerstäubte Lösungen	Ausschläge bei Einschaltung von: 1 El. = 1,417 V. in mm	3 El. = 4,402 V. in mm	5 El. = 7,441 V. in mm
$\frac{n}{2}$ NaCl	113	146,2	171
$\frac{n}{2}$ $NaNO_3$	118	151,5	176

Die Tabelle läßt den Schluß zu, daß der größeren Leuchtintensität einer gefärbten Flamme auch die höhere Leitfähigkeit derselben entspricht.

Weiter geht aus ihr hervor, daß das Ohmsche Gesetz hier keine Gültigkeit besitzt.

Mit den entsprechenden Lithiumsalzen wurden die Versuche wiederholt.

Tabelle 50.

Zerstäubte Lösungen	Ausschläge bei Einschaltung von: 1 El. = 1,417 V. in mm	3 El. = 4,402 V. in mm	5 El. = 7,441 V in mm
$\frac{n}{2}$ LiCl	79	99,5	115
$\frac{n}{2}$ $LiNO_3$	74	94,7	110

Die gefundenen Werte entsprechen den früher erhaltenen.

Es wurde nun die Wirkung verschiedener Natriumsalze auf die Leitfähigkeit der Flamme untersucht.

Einfluß des Anions auf die Leitfähigkeit der Flamme.

Tabelle 51.

Lösungen	Ausschläge bei Einschaltung von: 1 El. = 1,417 V. in mm	3 El. = 4,402 V. in mm	5 El. = 7,441 V. in mm
$\frac{n}{2}$ NaBr	112	145,8	170,8
$\frac{n}{2}$ NaCl	113	146,2	171
$\frac{n}{2}$ $NaNO_3$	118	151,5	176
$\frac{n}{2}$ NaOH	121	154	178

Obige Resultate entsprechen durchaus denen der Intensitätsreihe. Natriumhydroxyd steht an höchster Stelle.

Arrhenius gibt an, daß Natriumbromid einen höheren Wert als Natriumchlorid erzielt und erklärt dies mit der größeren Flüchtigkeit des Bromids; bei unserer Versuchsanordnung kommt sie aber in Wegfall.

Die angeführten Versuche wurden mit konzentrierteren Lösungen wiederholt.

Natrium. Natriumchlorid.

Tabelle 52.

Lösungen	Ausschläge bei Einschaltung von: 1 El. = 1,417 V. in mm	3 El. = 4,402 V. in mm	5 El. = 7,441 V. in mm
$\frac{n}{2}$ NaCl	113	146,2	171
$\frac{n}{1}$ NaCl	129	166	195
$\frac{2}{n}$ NaCl	145	189	226

Die Resultate gleichen den früheren.

Natriumnitrat.

Tabelle 53.

Lösungen	Ausschläge bei Einschaltung von: 1 El. = 1,417 V. in mm	3 El. = 4,402 V. in mm	5 El. = 7,441 V. in mm
$\frac{n}{2}$ $NaNO_3$	118	151,5	176
$\frac{n}{1}$ $NaNO_3$	135,3	172	199
$\frac{2}{n}$ $NaNO_3$	151	197	233

Sämtliche gefundenen Werte sind etwas höher, als die der betreffenden Chloride.

Natriumbromid.

Tabelle 54.

Lösungen	Ausschläge bei Einschaltung von: 1 El. = 1,417 V. in mm	3 El. = 4,402 V. in mm	5 El. = 7,441 V. in mm
$\frac{n}{2}$ NaBr	112	145,8	170,8
$\frac{n}{1}$ NaBr	129,4	166,8	195
$\frac{2}{n}$ NaBr	145,2	189,5	225

Der früheren Tabelle entsprechend, fallen die Resultate der Bromide mit denen der entsprechenden Chloride fast zusammen.

Lithium. Lithiumchlorid.

Tabelle 55.

Lösungen	Ausschläge bei Einschaltung von: 1 El. = 1,417 V. in mm	3 El. = 4,402 V. in mm	5 El. = 7,441 V. in mm
$\frac{n}{2}$ LiCl	79	99,5	115
$\frac{n}{1}$ LiCl	89	109	124
$\frac{2}{n}$ LiCl	97	116	132

Lithiumnitrat.

Tabelle 56.

Lösungen	Ausschläge bei Einschaltung von 1 El. = 1,417 V. in mm	3 El. = 4,402 V. in mm	5 El. = 7,441 V. in mm
$\frac{n}{2}$ $LiNO_3$	74	94,7	110
$\frac{n}{1}$ $LiNO_3$	85,1	104,2	119,0
$\frac{2}{n}$ $LiNO_3$	91	111	127,2

Auch hier treten überall kleinere Werte auf, als bei den dazugehörigen Chloriden.

Einfluß der elektromotorischen Kraft.

Es galt festzustellen, ob bei sehr verdünnten Lösungen das Ohmsche Gesetz Gültigkeit besaß. Noch weniger konzentrierte Lösungen als $^1/_{32}$ n zu untersuchen, war nicht angebracht, da in diesem Falle die Ausschläge zu gering waren, als daß man mit Sicherheit eine genaue Ablesung hätte erzielen können.

Um mit so enorm verdünnten Lösungen ein Resultat zu bekommen, mußte man von einem anderen Salz ausgehen, welches die Leitfähigkeit der Flamme bedeutend vergrößerte. Diese Eigenschaft besitzt das Kalium und zwar in einem solchen Grade, daß zwecks Heranziehung kleinerer elektromotorischer Kräfte eine Meßbrücke eingeschaltet werden mußte. Diese ermöglichte es, daß bei Einschaltung eines Elementes beliebige Bruchteile seiner Spannung verwendet werden konnten.

Ein Element verursachte schon einen Ausschlag, der größer als die zur Verfügung stehende Skala war. Die Leitfähigkeit des Kaliums übertrifft also bei weitem die des Natriums.

Bei den Ablesungen entsprechen die elektromotorischen Kräfte einer Verschiebung des Schleifkontaktes auf der Meßbrücke um je zwei Zentimeter. Benutzt wurde eine $\frac{n}{2}$ KCl-Lösung.

Tabelle 59.

Ausschläge in mm	Volt
18	0,028
36	0,057
55	0,085
74	0,113
92	0,142
110	0,170
129	0,198
147	0,226
166	0,255
184	0,284

Man sieht, daß bei den angewandten geringen elektromotorischen Kräften das Ohmsche Gesetz annähernd Gültigkeit besitzt. Es tritt eine ziemlich genaue Verdopplung der Ausschläge ein, wenn die Spannung von eins auf zwei zunimmt.

Um zu sehen, bei welchen elektromotorischen Kräften das Ohmsche Gesetz nicht mehr gilt, stellte ich mir eine schwächere Kaliumchloridlösung her und nahm Ablesungen von 10 zu 10 cm der Meßbrücke vor.

$\frac{n}{8}$ KCl-Lösung.

Tabelle 60.

Ausschläge in mm	Volt
63	0,1417
120	0,2834
160	0,4251
184	0,5668
205	0,7085
222	0,8502
236	0,9919
248	1,1336
258	1,2753
265	1,417

Wie erkennbar, verliert das Ohmsche Gesetz bei Einschaltung schon etwas größerer Kräfte (von 0,28 Volt ab) seine Gültigkeit, um zuletzt gar nicht mehr zuzutreffen.

Einfluß der Konzentration der verwandten Lösungen auf die Leitfähigkeit einer Flamme.

Zuletzt war der Einfluß der Konzentration der benutzten Lösungen auf die Leitfähigkeit der Flamme festzustellen.

Hier reihen sich Versuche mit verdünnteren Lösungen an. Zunächst wurden verdünnte Natriumchloridlösungen untersucht.

Natriumchlorid.

Tabelle 61.

Lösungen	Ausschläge bei Einschaltung von: 1 El. = 1,417 V. in mm	3 El. = 4,402 V. in mm	5 El. = 7,441 V. in mm
$\frac{n}{32}$ NaCl	52,2	70	83
$\frac{n}{8}$ NaCl	82	104	122
$\frac{n}{2}$ NaCl	113	140,2	171
$\frac{n}{1}$ NaCl	129	106	195
$\frac{2}{n}$ NaCl	145	189	226

Die Werte der höher konzentrierten Lösungen sind der Vollständigkeit halber mit in die Tabelle aufgenommen.

Das Gesetz, nach welchem sich die Leitfähigkeit bei einer viermal so konzentrierten Lösung verdoppeln müßte, trifft nicht zu. Eine gewisse Gesetzmäßigkeit ist jedoch nicht von der Hand zu weisen. So beträgt z. B. die Differenz zwischen den Resultaten der bei Einschaltung eines Elementes auftretenden Ausschläge (mit Ausnahme von $\frac{n}{1}$ NaCl, welches in dieser Beziehung ja nicht hierher gehört) ungefähr 31 mm.

Natriumhydroxyd.

Tabelle 62.

Lösungen	Ausschläge bei Einschaltung von: 1 El. = 1,417 V. in mm	3 El. = 4,402 V. in mm	5 El. = 7,441 V. in mm
$\frac{n}{32}$ NaOH	57,9	75	88,5
$\frac{n}{8}$ NaOH	88,2	109	128
$\frac{n}{2}$ NaOH	120	152,5	177,4

Die Tabelle gleicht, in bezug auf die angeführten Tatsachen, der vorigen. Die einzelnen Ausschläge sind alle entsprechend größer, als die der Chloride.

Mit noch verdünnteren Kaliumchloridlösungen wurden die Versuche wiederholt, mit dem Unterschied, daß nur Ausschläge von 10 und 20 cm der Meßbrücke berücksichtigt wurden.

Tabelle 63.

Lösungen	Ausschläge in mm bei: 0,142 V.	0,284 V.
$\frac{n}{128}$ KCl	17	33
$\frac{n}{32}$ KCl	35	69
$\frac{n}{8}$ KCl	63	120
$\frac{n}{2}$ KCl	92	184
$\frac{2}{n}$ KCl	109	216

Der Vollständigkeit halber wurde noch eine $\frac{2}{n}$ Kaliumchloridlösung zur Untersuchung herangezogen.

Wie schon erwähnt, behält bei den geringen verwendeten elektromotorischen Kräften das Ohmsche Gesetz seine Richtigkeit. Andrerseits aber kann man der Tabelle auch entnehmen, daß bei sehr verdünnten Lösungen auch das von Arrhenius aufgestellte Gesetz gilt. Bei einer viermal so konzentrierten Lösung tritt eine doppelt so große Leitfähigkeit in der Flamme auf. Aber schon von $\frac{n}{8}$-Lösung ab verliert es seine Gesetzmäßigkeit.

Es schien der Mühe zu lohnen, das letztere Verhalten auch auf die Flammenintensität auszudehnen und zu beobachten, inwieweit hier Gesetzmäßigkeit vorhanden ist.

Da die Kaliumflamme nicht ablesbar ist, wurde das Natrium verwandt.

Tabelle 64.

Lösungen	Ablesungswinkel	Intensität der Natriumlinie
$\frac{2}{n}$ NaCl	56° 39′	2,309
$\frac{n}{2}$ NaCl	51° 19′	1,559
$\frac{n}{8}$ NaCl	45° 59′	1,071
$\frac{n}{32}$ NaCl	35° 39′	0,514
$\frac{n}{128}$ NaCl	24° 54′	0,215
$\frac{n}{512}$ NaCl	16° 43′	0,090

Das Gesetz trifft auch an dieser Stelle nur bei den bis $^1/_8$ n verdünnten Lösungen zu. Bei einer vierfach so konzentrierten Lösung tritt eine Verdopplung der Flammenintensität ein. Von $\frac{n}{8}$ NaCl-Lösung an stimmen die Werte gar nicht mehr überein.

Es sind also gewisse Analogien, wenn auch nur in beschränktem Maße, zwischen Intensität und Leitfähigkeit der Flamme vorhanden.

Entsprechend dem Natrium und Kalium wurden auch wenig konzentrierte Lösungen von Lithiumchlorid und Lithiumnitrat untersucht.

Der Zusammengehörigkeit halber werden in nachstehenden Tabellen die früher behandelten Lösungen nochmals mit angeführt.

Lithiumchlorid.

Tabelle 65.

Lösungen	Ausschläge bei Einschaltung von:		
	1 El. = 1,417 V. in mm	3 El. = 4,402 V. in mm	5 El. = 7,441 V. in mm
$\frac{n}{32}$ LiCl	46	64	76
$\frac{n}{8}$ LiCl	62	79	93
$\frac{n}{2}$ LiCl	79	99,5	115
$\frac{n}{1}$ LiCl	89	109	124
$\frac{2}{n}$ LiCl	97	116	132

Lithiumnitrat.

Tabelle 66.

Lösungen	Ausschläge bei Einschaltung von: 1 El. = 1,417 V. in mm	3 El. = 4,402 V. in mm	5 El. = 7,441 V. in mm
$\frac{n}{32}$ $LiNO_3$	42	60	71,5
$\frac{n}{8}$ $LiNO_3$	57	74,5	89
$\frac{n}{2}$ $LiNO_3$	74	94,7	110
$\frac{n}{1}$ $LiNO_3$	85,1	104,2	119
$\frac{2}{n}$ $LiNO_3$	91	111	127,2

Die beim Lithiumnitrat erhaltenen Resultate sind, den früheren Tabellen entsprechend, sämtlich etwas geringer, als die der Chloride.

Zuletzt wurden auch hier Versuche mit sehr kleinen Stromstärken vorgenommen. Ablesung erfolgte bei 10, 20 und 40 cm der Brücke.

Lithiumchlorid.

Tabelle 67.

Lösungen	Ausschläge bei Einschaltung von: 0,142 Volt in mm	0,284 Volt in mm	0,426 Volt in mm
$\frac{n}{32}$ LiCl	14	27	36
$\frac{n}{8}$ LiCl	17	30	41

Lithiumnitrat.

Tabelle 68.

Lösungen	Ausschläge bei Einschaltung von: 0,142 Volt in mm	0,284 Volt in mm	0,426 Volt in mm
$\frac{n}{32}$ $LiNO_3$	12	24	32,5
$\frac{n}{8}$ $LiNO_3$	14	27	38

Die Werte unter sich stehen im richtigen Verhältnis (Nitrat < Chlorid); in bezug auf die Konzentrationen der Lösungen jedoch ist keine Gesetzmäßigkeit vorhanden, Die Verdünnung war jedenfalls noch nicht ausreichend. Wollte man noch weniger konzentrierte Lösungen verwenden, so wurden die Versuche dadurch illusorisch, daß die Ausschläge zu gering wurden; ein einwandfreies Ablesen ließ sich dann nicht mehr ermöglichen.

Zusammenfassung.

Die mittels einer Rotationsscheibe vorgenommene Zerstäubung von Salzlösungen zeigte in der photometrierten Flamme reproduzierbare Werte.

Wirkung des Säurerestes auf die Leuchtintensitäten verschiedener Salze.

Natriumsalze: Von den untersuchten Verbindungen gab Natriumchlorid die schwächste, Natriumhydroxyd die größte Leuchtintensität. $Na—Cl, < Br, < CH_3COO, < HCOO, < (COO)_2, < ClO_3, < SO_4, < NO_3, < OH$.

Rubidiumsalze verhielten sich, soweit untersucht, der Natriumreihe analog.

Lithiumsalze: Die Werte der roten Linie wiesen eine andere Reihenfolge auf, als die der gelborangen; die ersteren waren z. B. beim Lithiumchlorid am höchsten, die letzteren am niedrigsten.

Calciumsalze: Die Werte der beiden beobachteten Linien — orange und grün — änderten sich im gleichen Sinne, wobei das Nitrat am tiefsten stand.

Bei den Strontiumsalzen traten, ähnlich wie bei Lithium, ebenfalls verschiedene Reihenfolgen in den Intensitäten der roten und blauen Linie auf.

Die Intensitätsreihen der grünen und blauen Linie bei den Baryumsalzen waren parallel.

Rohe, an den Endgliedern jeder Salzreihe mit Druckluftzerstäubern vorgenommene Versuche bestätigten die Änderung der Flammenfärbung im angegebenen Sinne.

Das Gesetz von Gouy: „Die Intensitäten der Flammenfärbungen verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus den Konzentrationen der verwandten Lösungen“ trifft nur bei verdünnten, nicht bei konzentrierten Lösungen zu.

Quantitative Bestimmung des in die Flamme gelangenden Salzstaubes.

Durch dunkle elektrische Entladungen wurden die von dem Leuchtgase mitgeführten Salzpartikel an den Wandungen einer Ozonröhre niedergeschlagen und quantitativ bestimmt.

Es ergab sich, daß die niedergeschlagenen Mengen den Versuchszeiten direkt proportional sind.

Die Konzentrationen der benutzten Lösungen — für ein bestimmtes Konzentrationsintervall — verhalten sich wie die niedergeschlagenen Salzmengen.

Bei einem Zusatz anderer Stoffe (s. u.) ist zum Teil eine erhebliche Abnahme des in die Flamme gelangenden Natriumsalzes zu beobachten, wobei die Änderungen der spezifischen Gewichte mit in Betracht zu ziehen sind.

Leuchtintensität gefärbter Flammen bei Zusatz anderer Stoffe.

Alkohol, selbst in größeren Mengen (bis 50%), hat auf die Leuchtstärke der Flamme in ihrer Gesamtheit keinen Einfluß, wohl aber Glyzerin.

Salze in wachsenden Mengen zugesetzt, verursachten eine mit steigender Konzentration allmählich geringer werdende Abnahme der Leuchtintensität der Natriumflamme.

Von den verschiedenen Säureresten der zugesetzten

Magnesiumsalze verursacht das Nitrat die geringste Abnahme der Leuchtkraft der Natriumflamme.

Der in Salzform vorhandene Sauerstoff bewirkt eine Zunahme der Leuchtstärke, der mechanisch beigemengte dagegen nicht.

Die Leuchtkraft der Natriumflamme wird durch Elemente mit höheren Atomgewichten mehr beeinträchtigt, als durch die mit geringeren.

Die Abnahme der Leuchtstärke entspricht einmal den Atomgewichten der zugesetzten Elemente, weiterhin aber auch, wenigstens annähernd den spezifischen Gewichten der gebrauchten Lösungen.

Lösungen mit verschiedenen Zusätzen, aber demselben spezifischen Gewicht, besitzen jedoch nicht die gleiche Leuchtintensität; das spezifische Gewicht ist demnach allein nicht maßgebend.

Leitfähigkeit gefärbter Flammen.

Mit einem auf Grundlage der Angaben von Arrhenius angefertigten Apparate wurde zunächst die Leitfähigkeit der Natriumflamme für sich festgestellt. Bei geringen elektromotorischen Kräften — bis ca. 0,28 Volt — besitzt das Ohmsche Gesetz Gültigkeit, d. h. die angelegten Spannungen sind den gemessenen Stromstärken proportional; bei Anwendung höherer Spannungen treten immer größere Abweichungen ein.

Bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen bestätigte sich das von Arrhenius aufgestellte Gesetz. Die mit einer Vierfach-Normallösung gespeiste Flamme besitzt nämlich eine doppelt so große Leitfähigkeit als die mit einer Normallösung beschickte Flamme. Bei konzentrierten Lösungen bleiben diese Beziehungen nicht gewahrt.

Nach ihrer Leitfähigkeit ordnen sich die Salze in Reihen, welche mit den früher erwähnten Intensitätsreihen übereinstimmen; so besitzt Natriumhydroxyd mit seiner höchsten Leuchtkraft auch die größte Leitfähigkeit seiner Flamme.

Stoffe in wachsenden Mengen zugesetzt, verursachten eine mit steigender Konzentration allmählich geringer werdende Abnahme der Leitfähigkeit der Natriumflamme.

Hiernach bestehen gewisse Analogien zwischen Intensität und Leitfähigkeit der gefärbten Flammen.

Beim Bedecken des Brenners mit Platindrahtnetz anstatt des gewöhnlichen aus Eisen, trat Entleuchten ein; ebenso bei Anwendung von Auerstrümpfen und Asbestnetzen, die mit Thor und Cer imprägniert waren.

Lebenslauf.

Ich, Curt Böttcher, evang.-lutherischer Konfession, geboren am 18. April 1883 in Angelroda (Schwarzburg-Rudolstadt) als Sohn des Oberamtmanns Böttcher, besuchte das Königliche Realgymnasium in Nordhausen a. H. bis zur Erlangung des Berechtigungsscheines zum einjährig-freiwilligen Dienst im Jahre 1900 und wandte mich dann der Pharmazie zu. Nach erhaltener Ausbildung in Celle und Nordhausen bestand ich die pharmazeutische Vorprüfung im Jahre 1903 in Erfurt und konditionierte hierauf $1^1/_4$ Jahr in Chemnitz, um schließlich im Wintersemester 1904/05 die Universität Leipzig zu beziehen. Hier bestand ich im Wintersemester 1906/07 das pharmazeutische Staatsexamen mit Note I, im Februar 1907 das anorganische und im Juli 1907 das organische Verbandsexamen. Meiner Militärpflicht genügte ich im Wintersemester 1907/08.